

**Réalisation d'embouts à matériau tampon d'un pinceau
électrolytique utilisé pour le nettoyage localisé d'objets en
argent terni**

Mémoire présenté par :

Chappuis Vincent

Pour l'obtention du

Bachelor of Arts HES-SO en Conservation
Objets archéologiques et ethnographiques
Objets scientifiques, techniques et horlogers

2012

27.07.2012

« J'atteste que ce travail est le résultat de ma propre création et qu'il n'a été présenté à aucun autre jury que ce soit en partie ou entièrement. J'atteste également que dans ce texte toute affirmation qui n'est pas le fruit de ma réflexion personnelle est attribuée à sa source et que tout passage recopié d'une autre source est en outre placé entre guillemets. »

Neuchâtel, le 27 juillet 2012

Tous les clichés et plans du présent travail – sauf indication contraire – sont la propriété intellectuelle de la HE-arc CR et ont été réalisés ou repris par moi-même, Romain Jeanneret, Christian Degrigny, Célia Fontaine, Ian Cuesta, Valentine Brodard ou Denise Witschard.

Réalisation d'embouts à matériau tampon d'un pinceau électrolytique utilisé pour le nettoyage localisé d'objets en argent terni



Figure 1 : les éléments du prototype de pinceau électrolytique réalisé par Romain Jeanneret et ceux d'un embout à tampon massif mis au point par Vincent Chappuis.

Remerciements :

Tous mes remerciements à Christian Degrigny, enseignant chercheur He-Arc CR, pour sa patience et ses nombreuses corrections, à Romain Jeanneret, assistant de recherche He-Arc CR, pour sa collaboration, ses remarques et ses refrains entêtants, à Denise Witschard, conservatrice-restauratrice pour les photos, l'enthousiasme et la pause thé, à Monseigneur Joseph Roduit, père-abbé de l'Abbaye de St-Maurice ainsi qu'au personnel de l'abbaye pour leur accueil, à Régis Bertholon, responsable de formation He-Arc CR, pour ses conseils et sa mise au point sur les principes de l'*électrolyse* de même que pour les ressources bibliographiques (merci aussi à Thierry Jacot, enseignant He-Arc CR conservation préventive pour ce dernier point), à Tobias Schenkel, responsable d'atelier CROSTH He-Arc CR, pour ses idées et son encadrement, à Alexis Domjan, professeur de chimie He-Arc, François Goetz, professeur de physique He-Arc, Thomas Sidler, professeur émérite EPFL, Pascal Martelli, physicien, pour leur écoute et leurs idées, ainsi qu'à l'ensemble des enseignants et responsables de labos He-Arc Ingénierie avec qui j'ai correspondu lors de ma recherche de matériaux absorbants (Constantin Raymond, Yannick Ebiner, Corrado Lafranchi, Jean-Claude Vuilleumier, Anne Polikeit), à Valentine Brodard, responsable matériel He-arc CR, pour les pauses et les informations, à nos secrétaires, à mes collègues d'atelier et de bachelor qui m'ont aidé à prendre des clichés et sans qui je me serais senti bien seul... et enfin à ma famille pour leur soutien et tous ceux et celles que j'aurais oublié de citer.

Sommaire

Résumé	4
Abstract	5
Introduction générale	6
Restauration du Trésor de l'Abbaye de St-Maurice d'Agaune	6
Projet de pinceau électrolytique	7
1. Electrolyse et électrolyse au pinceau, état de l'art	8
1.1. Des débuts scientifiques... ..	8
1.2. ... jusqu'à la conservation-restauration	8
1.3. Principe de fonctionnement	11
2. Concepts d'embouts	16
2.1. Embout à tampon massif	18
2.2. Autres embouts	19
2.3. Choix d'un embout à tester	22
2.4. Réalisation d'un joint en silicone pour l'embout	22
3. Choix de matériaux tampons	24
3.1. Réalisation de tampons	24
3.2. Définition des critères de tests	25
3.3. Tests de tampons	27
3.3.1. Tests préliminaires (durabilité, ergonomie, épanchement, saturation)	28
3.3.2. Test d'abrasion par les matériaux tampons	30
3.3.3. Test de décomposition des matériaux tampons dans du nitrate de sodium (durabilité) ...	32
3.3.4. Evaluation de la porosité des matériaux tampons (épanchement, circulation, saturation)	32
3.3.5. Test de rétention de NaNO_3 dans les matériaux tampons (saturation)	34
3.3.6. Test de renouvellement de l'électrolyte (circulation)	35
3.3.7. Test de résistivité des matériaux tampons	38
3.3.8. Test de mise en solution d'ions par les matériaux tampons (traitement)	41
3.3.9. Tests d'efficacité des tampons par voltammétrie linéaire (traitement)	42
3.4. Résultats	45
Synthèse	47
Conclusion générale	50
Sources	52
Glossaire	54
Liste des figures	59
Liste des tableaux	64
Annexes I : figures	65

Annexes II : concepts et réalisation d'embouts	68
II.a. Fabrication de l'embout à tampon massif	68
II.b. Concept et réalisation de l'embout à tampon-film	69
II.c. Concept et réalisation de l'embout à couronne de fibres	71
II.d. Concept de l'embout à faisceau de fibres	75
II.e. Concept d'embout « nu »	77
Annexes III : procédures et préparations	79
III.a. Test de mise en solution d'ions	79
III.b. Test de résistivité des matériaux tampons	81
III.c. Test d'abrasion par les matériaux tampons	83
III.d. Renouvellement d'un liquide dans le tampon	97
III.e. Réalisation de coupons en argent terni	100
III.f. Préparation d'une solution de sesqui-carbonate de sodium	103
III.g. Préparation d'une solution de nitrate de sodium tamponnée	104
Annexes IV : résultats des tests de tampons	106
Annexes V : protocole d'utilisation du pinceau en situation réelle	113
Annexes VI : autres documents	119
VI.a. Industrie et électrochimie	119
VI.b. Liste de matériel et fournisseurs	120
VI.c. Précautions d'utilisation et toxicité	123

Résumé

Ce travail a été effectué dans le contexte de la collaboration de la HE-arc CR de Neuchâtel avec l'Abbaye de St-Maurice d'Agaune et l'Université de Neuchâtel pour le projet de nettoyage des objets du Trésor de l'Abbaye en vue du 1500^e anniversaire de l'institution. Mon but était de développer un ou plusieurs concepts d'embout pour un pinceau électrolytique destiné à être utilisé sur des objets en argent terni ne pouvant être nettoyés par bain : ils ne peuvent être démontés sans risque et leurs matériaux ne supporteraient pas tous une immersion. J'ai choisi de travailler essentiellement sur des concepts d'embouts utilisant des matériaux tampons pour la plupart absorbants.

Un tel concept présente l'inconvénient d'un risque de saturation du *tampon* en produits soufrés notamment, mais permet d'éviter un épanchement d'*électrolyte* et limite la pénétration d'oxygène dans le système de renouvellement de l'*électrolyte*. Mous lorsque humides, les matériaux utilisés permettent aussi de s'adapter aux reliefs des objets à traiter.

Six matériaux ont été choisis et testés dans ce travail : une éponge cellulosique, de la toile de coton écru, du coton ouate, une éponge naturelle essentiellement constituée de spongine, une éponge microporeuse en mélamine formaldéhyde et une éponge en latex (le seul matériau non absorbant). Tous ont permis de réaliser la réduction des sulfures d'argent constituant le ternissement typique des objets à traiter. Le latex s'est montré efficace dans sa capacité à servir de bouchon, mais sa forme d'éponge ne joue aucun rôle particulier, raison pour laquelle il serait mieux adapté pour un concept d'embout dit « nu », rainuré ou percé. Des autres matériaux, le coton ouate a obtenu les plus mauvais résultats lors des tests avec l'éponge naturelle. La ouate est trop amorphe, difficile à maintenir en forme, pouvant s'accrocher à des clous ou autres et causer un épanchement d'*électrolyte*. L'éponge naturelle est abrasive ou contenant des impuretés abrasives dont on ne parvient pas à se débarrasser. La toile de coton est trop dense et ralentit la réaction. L'éponge cellulosique est le deuxième meilleur matériau mais sa porosité trop ouverte et aléatoire d'un échantillon à un autre la rend délicate à utiliser à cause des risques d'épanchement. L'éponge microporeuse enfin permet seule de remplir pleinement le cahier des charges mais nécessiterait des adaptations quant aux formes qui lui sont données pour épouser mieux encore les reliefs des objets à traiter.

Abstract

This work was designed in the context of a collaboration between the HE-arc CR of Neuchâtel, the St-Maurice d'Agaune Abbey and Neuchâtel University regarding the cleaning of the Abbey's Treasure in the scope of the institution's 1500th anniversary. My goal was to develop one or more tips for an electrolytic pen intended to be used on tarnished silver items which can't be cleaned by bath: they can't be disassembled without a risk and all their materials can't bear an immersion. I've chosen to work mainly over tips designs that would use plugs, these being absorbent materials for the most of them.

The drawback of such a design is a risk of the tip saturation by sulfured products among others. But it avoids an electrolyte effusion and restricts the penetration of oxygen on the electrolyte renewing system. Soft when moist, the materials used can as well adapt themselves to the surface of the items to be cleaned.

Six materials were chosen and tested during this work: a cellulosic sponge, some unbleached cotton canvas, some cotton wool, a natural sponge essentially composed of spongin, a microporous sponge of melamine-formaldehyde and lastly a latex sponge (the only non-absorbent material here). Every one of these proved to be successful in the reduction of silver sulfides – which constitute the typical tarnishing among the items to clean. The latex proved to be efficient in its capacity to serve as a stopper but its sponge-like structure played no particular role in the whole process. Thus it would be better used as a profiled or pierced-through stopper in a design named as "bare". Among the others materials, the cotton wool obtained the worst score throughout the testing, as well as the natural sponge. The cotton wool is much too loose and can be hooked by nails or others, causing an electrolyte effusion. The natural sponge is abrasive or contains abrasive impurities, which we can't get rid of. The cotton canvas is far too dense and slow up the reduction. The cellulosic sponge is the second best material though its porosity – too opened and hazardous from a sample to another one – makes it tricky to use due to the effusion risk.

Finally, only the microporous sponge manages to fulfill the specifications, but would need some more adaptations regarding the way it's shaped in order to even better stick to the relief of the items to be cleaned.

Introduction générale

Le texte suivant présente le projet de développement d'embouts pour un pinceau électrolytique¹ s'inscrivant dans celui de restauration d'objets en argent du Trésor de l'Abbaye de St-Maurice d'Agaune.

Restauration du Trésor de l'Abbaye de St-Maurice d'Agaune

Le projet de restauration du Trésor de l'Abbaye de St-Maurice prend place en prévision des 1500 ans de l'abbaye, qui se dérouleront dans le cours de l'année 2015. Les pièces en argent constituant le Trésor sont pour la plupart fortement ternies à cause de mauvaises conditions de conservation et doivent être nettoyées en prévision de l'événement, mais aussi de leur utilisation lors de cérémonies habituelles.

Le ternissement de l'argent est généralement dû au disulfure d'hydrogène (H₂S) présent dans la pollution atmosphérique ainsi que des composés organiques soufrés que l'on retrouve dans le caoutchouc, les colles et peintures, etc². La surface des objets en argent réagit à ces particules en formant l'alpha acanthite, ce produit de corrosion aux teintes variant en fonction de son épaisseur. Les chlorures d'argent (AgCl) se forment au contact du métal avec les acides gras et graisse de la peau encourageant la sulfuration, de même que l'humidité, les oxydants et les ultraviolets³. En soit, les couches d'argent terni ne constituent pas un risque fatal pour le Trésor, mais ne peuvent être acceptées dans la mesure où ces objets doivent être le plus propres possible quand ils sont utilisés lors de processions ou lorsque les visiteurs de l'abbaye viennent l'admirer. S'il est possible de traiter par bains électrolytiques certains des objets du trésor, bien d'autres ne le permettent pas : les objets composites – constitués par exemple de plaques d'argent rivetées ou clouées sur une âme en bois – devraient être démontés, générant un risque difficilement acceptable quant aux contraintes physiques subies par les différents éléments les composant. C'est la raison pour laquelle il est fait recours à une technique permettant un traitement localisé limitant les risques d'humidification des matériaux sous-jacents.

¹ Pour l'ensemble du document, les expressions en italiques sont définies dans le glossaire. Cela ne s'applique évidemment pas aux citations entre guillemets. Enfin, quelques abréviations figurent dans le texte. Les expressions qu'elles abrègent sont dans un premier temps écrites en toutes lettres, suivies de l'abréviation. En cas de doute, consulter le glossaire.

² Costa, 2001, p.20.

³ Ibidem, p.21.

Projet de pinceau électrolytique

C'est dans ce contexte que vient se greffer le projet de développement d'un pinceau électrolytique. Un tel outil devrait permettre de réaliser des traitements localisés en évitant l'épanchement de l'*électrolyte*. Mais les appareils existant sur le marché à l'heure actuelle et utilisés en conservation-restauration n'offrent pas un renouvellement constant de l'*électrolyte*, ce qui conduit à la saturation des embouts en produits soufrés⁴.

Une des solutions proposées par Arie Pappot, conservateur-restaurateur au Rijksmuseum, est de concevoir un pinceau comprenant un système d'apport et d'évacuation de l'*électrolyte*. Nous avons pu bénéficier d'un prêt de son prototype pour réaliser le nôtre – tâche confiée à Romain Jeanneret, assistant de recherche HE-Arc CR – et avons choisi une voie différente de la sienne concernant l'embout de l'appareil. Arie Pappot explore l'option d'un embout sans matériau tampon, où le système d'apport et d'évacuation de l'*électrolyte* seul est censé éviter l'épanchement. Par ce biais, il s'affranchit des problèmes de saturation d'un éventuel matériau tampon. Ce premier prototype pose toutefois problème au niveau des risques d'épanchement lorsqu'il s'agit de traiter des surfaces en relief. Nous avons de notre côté pris le parti de développer un embout avec matériau tampon, ne pouvant nous résoudre à écarter l'avantage qu'un tel système peut offrir quant à la limitation des épanchements d'*électrolyte* sur les surfaces fortement perturbées des matériaux historiques.

Le document présent traite de nos premiers pas dans l'exploration de cette voie et des résultats obtenus jusqu'alors. Bien que le titre évoque des matériaux tampons, d'autres systèmes ont été imaginés, voire conçus, mais généralement testés que marginalement pour des raisons évidentes de manque d'efficacité ou d'améliorations à apporter trop gourmandes en temps et sans succès assuré. Par conséquent, ce sont surtout les matériaux tampons qui ont été testés, que ce soit au niveau de la facilité de mise en forme et d'utilisation, de leur influence sur la réaction d'*électrolyse* ou des risques qu'ils pouvaient représenter pour l'objet traité. Il est clair qu'il reste de nombreux points à améliorer, mais les tests réalisés jusqu'à présent se sont montrés prometteurs...

⁴ Ces dispositifs étant tirés de ceux utilisés en bijouterie pour la galvanoplastie (et donc utilisés ici dans un rôle contraire à celui pour lequel ils ont été conçus).

1. Electrolyse et électrolyse au pinceau, état de l'art

1.1. Des débuts scientifiques...

Si les procédés électrochimiques étaient probablement déjà utilisés pour le placage-or des métaux dans le Pérou précolombien, ou peut-être du placage-argent dès le III^e siècle ap. J.-C. en Europe, voir même dès le III^e siècle av. J.-C. au Liban⁵, il faut attendre l'époque charnière du XVIII^e au XIX^e siècle pour que leur fonctionnement soit compris puis développé sur des bases scientifiques. Ce sont des personnages tels que Luigi Galvani – activant en 1786 un muscle de grenouille à l'aide de deux métaux et d'un autre conducteur électrique, tels que le comte Alessandro Volta – qui confirme en 1800 que deux métaux et une solution aqueuse permettent de générer de l'électricité, ou encore tels que Michaël Faraday et ses lois de l'*électrolyse* en 1834, puis Walther Hermann Nernst et ses lois d'équilibres chimiques en 1888 (redox) qui vont permettre de mieux comprendre le phénomène dans un premier temps. Durant le XX^e siècle, les progrès de l'électronique permettront d'approfondir cette science, en particulier entre 1940 et 1960 (Jaroslav Heyrovský et la méthode polarographique notamment)⁶. La recherche élémentaire s'essouffle ensuite pour laisser dans les années 70 la place libre à l'électrochimie appliquée, animée surtout par des ingénieurs : d'où le développement de l'électrosynthèse, des procédés de surface, etc⁷. Quant aux utilisations faites par l'industrie, elles sont nombreuses, mais ne concernent pas le présent travail⁸.

1.2. ... jusqu'à la conservation-restauration

Quant à la conservation-restauration, l'un des premiers utilisateurs attestés de l'électrochimie est un certain Friedrich Rathgen. Celui-ci utilisait vers la fin du XIX^e siècle la *polarisation cathodique* de bronzes archéologiques pour les stabiliser. Vers le milieu du XX^e siècle, Harold Plenderleith procèdera en ayant recours à une *anode sacrificielle* ainsi qu'à des nettoyages mécaniques pour traiter des bronzes et ferreux, tout en proposant un premier protocole pour l'utilisation de l'*électrolyse*. On se dirigera toutefois peu à peu vers des techniques permettant de fournir des électrons au métal à régénérer par le biais de générateurs de tension plutôt que d'*anodes sacrificielles*⁹. Dans les années

⁵ Oddy, 2000, p.7.

⁶ Miomandre, 2011, préface et p.3-4.

⁷ Wendt et Kreysa, 2001, p.2.

⁸ Voir toutefois en annexe VI.a.

⁹ Doménech-Carbós et Costa, 2008, p.135.

70, D.L. Hamilton traitera électrochimiquement des objets issus de fouilles sous-marines, avant que N.A. North n'envisage de stabiliser ces objets en les soumettant à une tension constante et non plus à un courant constant. Puis, avec les recherches du laboratoire Valectra d'Electricité de France dans les années 80 et 90¹⁰, les traitements sont établis sur la valeur de potentiel imposée à l'objet – tel que dans notre cas. Les avancées en la matière permettent d'établir des conditions de traitement précises qui évitent d'endommager les objets (tel que réalisées par des laboratoires comme Arc'Antique dès 1995)¹¹. Reste qu'il s'agit encore là de traitements par bain électrolytique¹² et plus ou moins imprécis. Dans un premier temps on utilise un générateur de tension ou une batterie. Puis on contrôle l'évolution des réactions à l'aide d'un *potentiostat*, évitant ainsi un bullage d'hydrogène aux effets potentiellement abrasifs.

Les traitements électrolytiques en conservation-restauration sont utilisés surtout pour les métaux, que l'on trouve aussi dans les textiles. Ainsi que sur divers objets gorgés d'eau. Ils servent autant à réduire des espèces métalliques et à dégager des objets de leurs gangues qu'à passiver leur surface, ou encore à permettre une identification des composants par le biais de *voltammétries*¹³, etc. Si les techniques sont plutôt prometteuses, elles nécessitent en revanche un matériel parfois cher, des traitements parfois très longs et nécessitant des espaces conséquents selon les dimensions des objets à traiter, ainsi que des connaissances et surtout un savoir-faire qu'il n'est pas toujours facile d'acquérir¹⁴.

Sur les mêmes principes mais à une échelle plus localisée, on utilise aussi le pinceau électrolytique, dont il est question dans la littérature spécialisée dès le milieu des années 80¹⁵ (fig.2). Son utilisation est laborieuse. Le pinceau est généralement un outil immobile fixé sur un statif, comprenant une *anode* reliée au pôle positif d'un générateur permettant de travailler à potentiel constant. Une goutte d'*électrolyte* est amenée entre l'objet – la *cathode*, reliée au pôle négatif – et le pinceau pour établir le contact électrique, renouvelée et époncée au besoin (fig.3). Cette technique est très gourmande en matière de temps et nocive pour la santé lorsqu'on traite des objets en argent terni, du fait du dégagement de sulfure d'hydrogène (ci-dessous H₂S), problème qui peut toutefois être limité par l'utilisation adéquate d'une hotte d'aspiration¹⁶.

Avant le projet d'A. Pappot et après de premières versions statiques, J. Wolfe, M. Blanchard et C. Degriigny se sont servis d'un outil mobile, à savoir un fil de platine à l'*anode*, revêtu d'un embout de

¹⁰ Voir par exemple Degriigny, Weiry et al., 1996, p.175.

¹¹ Pour tout le paragraphe, tiré de Degriigny, 2009, p.33-34.

¹² Volfosvky, 2001, pp.90-99.

¹³ Doménech-Carbós et Costa, 2008, pp.33 et sv.

¹⁴ Degriigny, 2009, p.34.

¹⁵ Aldaz, España et al., 1986, pp.175-176.

¹⁶ Morel et Degriigny, 1993, p.67. Valeur moyenne d'exposition du H₂S selon la SUVA : 7.1 mg/m³, 5 ppm. SUVA, 2012 [en ligne], p.75.

feutre, lui-même cerné par un fil de coton imbibé d'*électrolyte* – dont l'extrémité opposée est plongée dans un bécher contenant l'*électrolyte* et l'*électrode de référence* (ci-dessous *ER*) –, pour réaliser une *électrolyse* sur un objet terni en argent doré au Getty Conservation Institute (fig.4). Reste que l'expérience a confirmé le problème posé par la saturation progressive de l'embout de même que la solution, générant des auréoles sur la surface traitée, peut-être dues à une re-déposition de produits soufrés¹⁷.

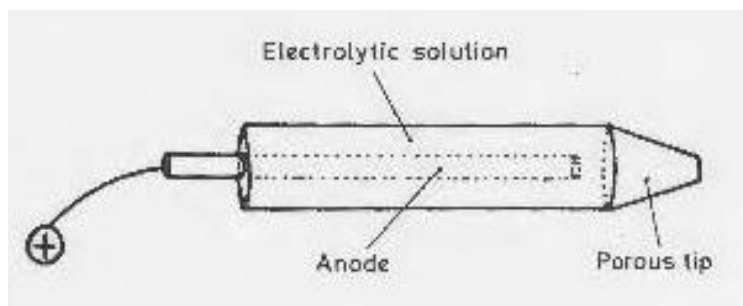


Figure 2 : schéma de pinceau électrolytique tel que suggéré dans Aldaz, España et al., 1986, p.175.

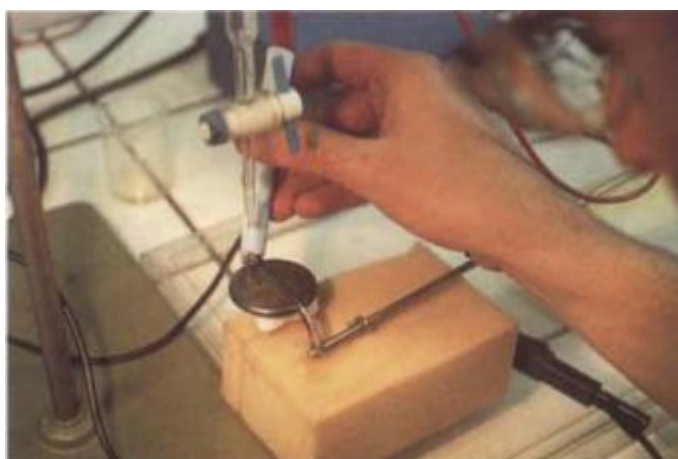


Figure 3 : un pinceau électrolytique statique utilisé pour restaurer un plateau de clef d'un cuivre argenté terni. Le restaurateur maintient l'outil, plus ou moins solidaire d'une burette fixe servant d'alimentation en *électrolyte*¹⁸.

¹⁷ Wolfe, Blanchard, Degriigny, 2010.

¹⁸ Morel et Degriigny, 1993, p.68.

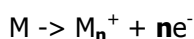


Figure 4 : expérience de traitement d'un objet en argent doré terni par l'utilisation d'un pinceau électrolytique mobile¹⁹.

1.3. Principe de fonctionnement

Une réaction électrochimique se manifeste par un échange d'électrons « à l'interface entre un conducteur électronique »²⁰ et l'électrolyte. Par exemple, une telle réaction se produit dès qu'un métal est immergé dans l'eau et si les conditions du milieu le permettent. Cela est dû au fait que la surface d'un métal n'est pas homogène et comprend des zones qui se comportent comme une *anode* – entraînant l'oxydation du métal – et d'autres comme une *cathode* – entraînant la réduction de l'eau en présence d'oxygène dissout (fig.5) :

Oxydation du métal



Réduction de l'eau

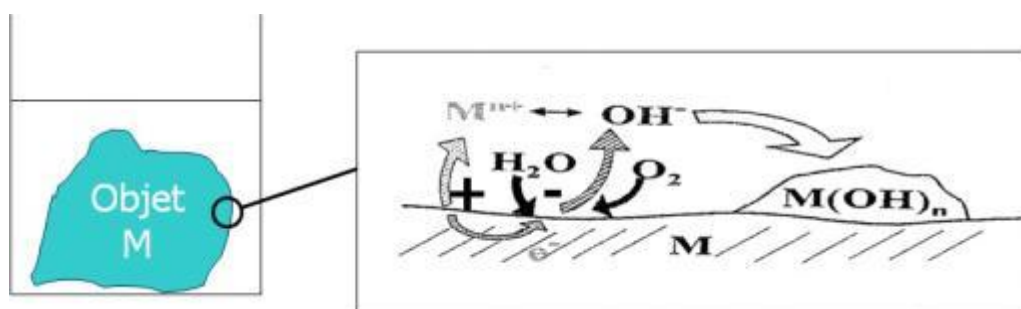
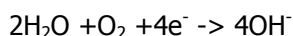


Figure 5 : *électrolyse* d'un objet en métal (M) dans une solution aqueuse²¹.

¹⁹ Wolfe, Blanchard, Degriigny, 2010.

²⁰ Dit aussi ionique, en d'autres termes, une électrode. Miomandre, 2011, p.5. Voir aussi Wendt et Kreysa, 2001, p.39, référence qui offre une description succincte et précise de la nature de l'interface entre électrolyte et électrode, composée de la double couche électronique – appelée aussi couches externe et interne de Helmholtz.

²¹ Degriigny, cours 2009 [non publié], tiré de Degriigny, 2010.

Ces réactions entraînent des modifications du potentiel *à l'abandon* (passivation) ou de corrosion du métal en fonction des conditions du milieu et des caractéristiques du métal (fig.6).

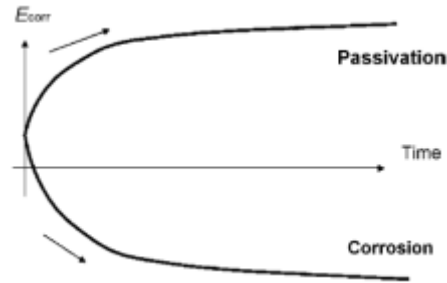


Figure 6 : évolution du potentiel de corrosion avec le temps. Tendance à la passivation ou à la corrosion²².

Que l'on prenne le même système que la fig.5, ou un autre comprenant un métal en contact partiel avec un *électrolyte* en présence d'une *contre-électrode* (ci-dessous, *CE*), et que l'on impose un courant externe (fig.7), on peut alors forcer des réactions dans un sens ou dans l'autre. Si le métal est relié au pôle négatif du générateur – devenant la *cathode*, il sera l'objet d'une réduction. Quant à la *CE* – devenant l'*anode*, elle deviendra le site d'une oxydation, à savoir la décomposition de l'eau en oxygène.

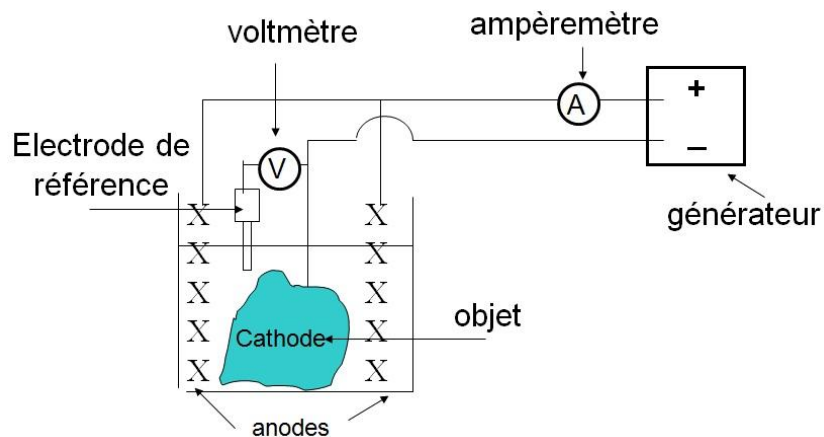
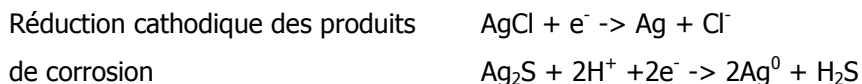


Figure 7 : système avec générateur imposant un courant externe. Une *électrode de référence* – ci-dessous *ER* – est ajoutée au circuit pour contrôler les réactions se déroulant à la surface du métal²³.

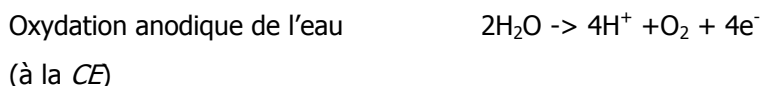
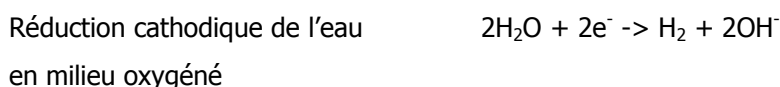
²² Degrigny, 2010, p.354.

²³ Degrigny, cours 2009 [non publié], tiré de Degrigny, 2010.

De telles réactions ne peuvent avoir lieu qu'avec un apport de courant externe. On parle alors de réactions électrolytiques. On se sert notamment du genre de système tel qu'évoqué en fig.7 pour réduire les sulfures d'argent à la surface d'un objet à traiter appelé aussi *électrode de travail* (ci-dessous *ET*). On observe alors²⁴ :



Mais aussi les réactions suivantes :



Ainsi, la réduction de l'eau à la *cathode* entraîne localement une augmentation du pH par la concentration d'ions OH^- , alors que l'oxydation de l'eau à l'*anode* entraîne localement une diminution du pH par concentration de protons. Ce problème peut être limité par l'utilisation d'une solution électrolytique tamponnée.

Pour réduire les sulfures d'argent, il est toutefois nécessaire de connaître la valeur de potentiel – s'exprimant en volts – à appliquer. Au-delà de celle-ci, il y a risque de bullage de l'hydrogène contenu dans la solution, ce qui peut provoquer une abrasion de surface. Le phénomène de bullage d'hydrogène peut s'écrire ainsi²⁵:



Pour établir cette valeur, on réalise avec un *potentiostat* un tracé voltammétrique du *potentiel de corrosion* (ci-dessous E_{corr}) jusqu'au potentiel entraînant le bullage de l'hydrogène. Voir en fig.8 le système utilisé.

²⁴ Les quelques équations ci-dessous proviennent jusqu'à nouvel ordre de : Bertholon, nettoyage [non publié], p.1. Bertholon, montage [non publié], p.5.

²⁵ Bertholon, nettoyage [non publié], p.3.

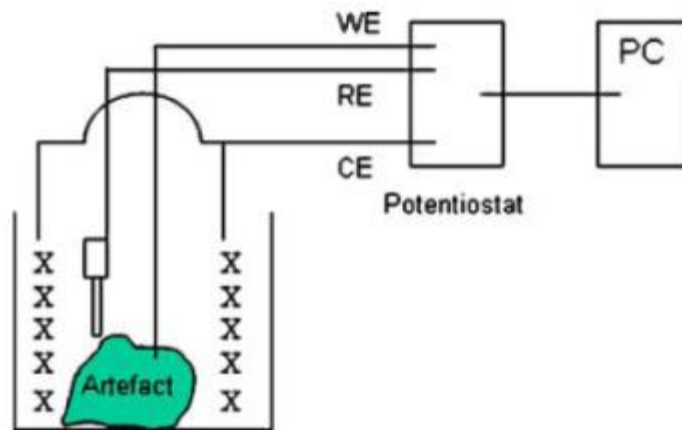


Figure 8 : cellule électrochimique par bain, branchée à un *potentiostat*. WE = ET, branchée au pôle négatif (*cathode*), RE = ER (sur port com ou « terre ») et CE branchée sur pôle positif (*anode*)²⁶.

Le tracé voltammétrique obtenu permet de distinguer trois types de zones (telles que représentées sur la fig.9) :

- Tout à droite, la réduction de l'eau en présence d'oxygène dissout (aucun effet sur le ternissement).
- Vers le milieu, un pic²⁷ apparaît pour la réduction du ternissement.
- Tout à gauche, une chute ohmique du tracé qui correspond au dégagement d'hydrogène (bullage) lors de la réduction de l'eau.

²⁶ Degriigny, 2010, p355. Dans le cas de l'utilisation d'un générateur, l'on ne dispose que d'une entrée négative et d'une entrée positive. Dans ce cas, l'ET est branchées sur le pôle négatif et l'ER est branchée en série sur la fiche de l'ET. L'EC est quant à elle branchée sur le pôle positif.

²⁷ Formant un creux sur le tracé, il s'agit toutefois d'un « pic de réaction », d'où le fait que cette expression un peu paradoxale soit conservée.

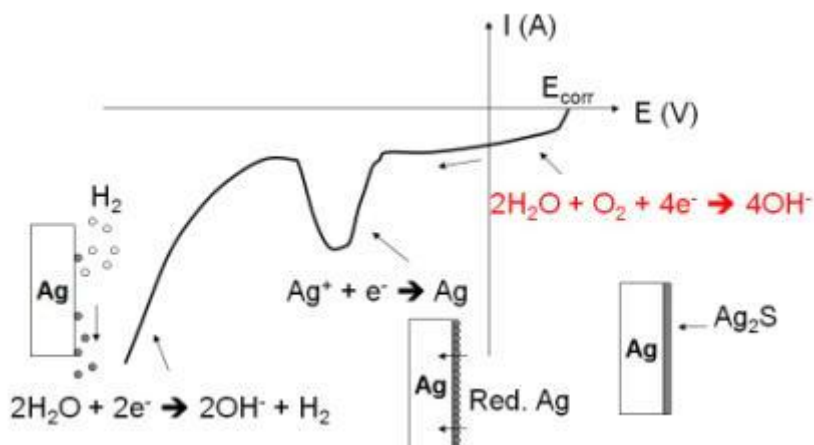


Figure 9 : tracé voltammétrique typique d'une réduction électrolytique des sulfures d'argent²⁸.

Ces tracés permettent de déterminer au-delà de quel potentiel – déterminé par le bullage d'hydrogène – il ne faut pas tenter de réduire les produits de corrosion. Quant au potentiel minimal à atteindre, il s'agit du *potentiel d'abandon* de l'argent pur, qui est de +0.79V²⁹. Ce qui implique que le potentiel forcé par la source de courant externe doit être inversement de -0.79V pour parvenir à la réduction de sulfures d'argent, par rapport à une *électrode standard à hydrogène* (ci-dessous, *ESH*). L'*ER* sert d'ailleurs à travailler à potentiel constant. Dans le présent travail, même si certains tests ont été effectués avec une *ER* Ag/AgCl, dans la pratique ce sont des *électrodes* en carbone allotropique qui sont utilisées, moins encombrantes et s'oxydant difficilement³⁰. Il faut alors tenir compte de la différence de potentiel à l'*abandon* de l'*ER* utilisée par rapport à l'*ESH* et ajouter cette différence au potentiel à appliquer. Dans le cas d'une Ag/AgCl, cette différence de potentiel est d'environ +0.235V (donc un potentiel à appliquer de -1.025V environ). Dans le cas du carbone fibreux de 1.5mm Ø, elle est similaire. Dans le cas du carbone vitreux de 1.5mm Ø, elle est d'environ +0.285V (donc un potentiel à appliquer de -1.075V environ).

La *CE* utilisée est en platine ou en acier inoxydable selon les moyens à disposition et l'*électrolyte* utilisé. C'est un choix que l'on fait conjointement : une *CE* en acier inoxydable nécessite par exemple une solution légèrement alcaline telle que du sesquicarbonate de sodium à 1% en masse pour ne pas se corroder durant la réaction et ainsi fausser les mesures relevées par le biais de l'*ER*. Une *CE* en platine par contre est chimiquement bien moins sensible et pourra être utilisée avec des solutions acides ou légèrement acides, telles que le nitrate de sodium à 1% en masse (ci-dessous NaNO₃). La réalisation de ces deux solutions est d'ailleurs décrite en annexes III.f. et g. Le choix de la solution dépend en outre du matériau traité. Le pH de la solution peut affecter celui-ci. Dans notre

²⁸ Degriigny, cours 2009 [non publié], tiré de Degriigny, 2010.

²⁹ Bertholon, 2008 [non publié], p.2.

³⁰ Miomandre, 2011, p.113.

cas, la solution de NaNO_3 est destinée au traitement des objets du Trésor de St-Maurice qui comprennent une âme en bois et qui craignent de ce fait les éventuels épanchements d'un *électrolyte* alcalin.

Notons enfin, qu'en théorie, la réduction à la *cathode* régénère le métal. Dans la pratique, on reconstitue une fine couche de métal à l'état pulvérulent en surface de la zone traitée, donnant un aspect mat parfois, ou métallique selon l'épaisseur du ternissement. Par pression de la surface, on régénère une part de celle-ci, mais on peut aussi s'attendre à une perte de matière, bien que marginale en comparaison d'une méthode mécanique et moins dangereuse qu'une méthode chimique. L'ensemble du processus de réduction entraîne la production d' H_2S , à l'odeur caractéristique.

2. Concepts d'embouts

Le pinceau électrolytique tel qu'envisagé se présente sous la forme d'un tube pouvant être tenu en main par l'utilisateur et devant pouvoir être promené sur la surface de l'objet à traiter. Il contient les *ER* et *CE* ainsi que les tuyaux d'apport et d'extraction de l'*électrolyte*. La conception du prototype et le choix des matériaux est du ressort de Romain Jeanneret. Quant à mon rôle, il s'attache à concevoir un embout venant au contact de l'objet à traiter et se fixant au pinceau par le biais d'un bouchon à vis. Avant d'entrer dans les détails, une première étape a été d'attribuer une typologie à l'embout. Ci-dessous les typologies qui seront utilisées tout au long de ce travail pour évoquer les parties élémentaires de l'embout et du pinceau (fig. 10 et 11) :

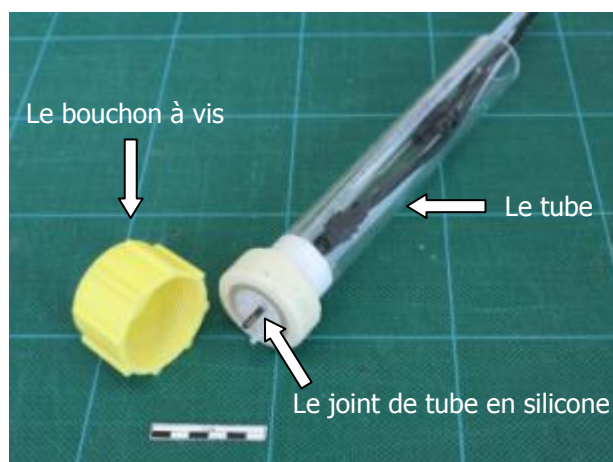


Figure 10 : les différentes parties du pinceau réalisé par Romain Jeanneret. Le tube accueille les tuyaux d'arrivée et d'extraction de l'*électrolyte* ainsi que les *ER* et *CE*.

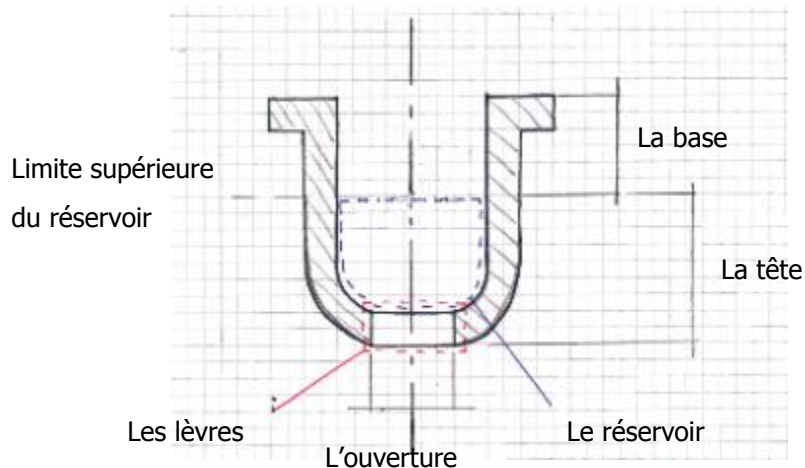


Figure 11 : les différentes parties d'un embout.

La **base** a pour objectif de s'adapter au **bouchon à vis** qui se fixe sur le **tube** du pinceau électrolytique.

La **tête** est la partie visible de l'embout lorsqu'il est mis en place sur le pinceau. Elle contient le **réservoir**.

Le **réservoir** est la partie qui accueille l'*électrolyte*, les embouchures des tuyaux d'**arrivée** et d'**extraction** ainsi que les extrémités des *ER* et *CE* et la partie supérieure du **tampon**.

L'**ouverture** est la zone ouverte qui doit être obstruée par le **tampon** – par exemple. Elle est étroite pour des embouts sans **tampon** (3mm de diamètre maximum, sur l'exemple du prototype d'Arie Pappot) et plus ou moins large pour les autres (environ 10mm).

Les **lèvres** sont les bords de l'**ouverture**³¹.

Les tuyaux d'**arrivée** et d'**extraction** passent dans le **tube** du pinceau (fig. 10 ci-dessus), de même que l'*ER* et la *CE*.

Le **tampon** est un dispositif obstruant l'**ouverture** de l'embout et limitant l'épanchement de l'*électrolyte*, pour autant que le concept dispose d'un matériau tampon (voir plus bas).

A la suite d'un premier contact avec Arie Pappot ainsi que de discussions avec Romain Jeanneret, Tobias Schenkel (responsable d'atelier CROSTH HE-Arc CR) et Régis Bertholon (responsable de formation HE-Arc CR), plusieurs concepts d'embouts pouvaient être développés. Tous

³¹ Leur forme a probablement son importance pour éviter l'épanchement de l'*électrolyte*. Mais comme les embouts sans **tampon** n'ont pas été davantage approfondis, aucune expérience n'a été menée sur les effets de différentes formes. La pratique du tournage des pièces a montré de plus qu'il pourrait être très difficile de réaliser des pièces disposant de profils fantaisistes (recourir à l'imprimante 3-D du FabLab de la Haute-Ecole Arc de Neuchâtel pourrait par contre être une solution, le cas échéant).

les embouts réalisés ont été fabriqués en PMMA-GS, un polyméthacrylate de méthyl destiné aux pièces tournées et modèles d'exposition (voir liste de fournisseurs)³². L'embout avec tampon massif dont il est question au point 2.1 est le type d'embout qui a été retenu pour effectuer les tests de matériaux dont il est question dès le chapitre 3. C'est la solution retenue jusqu'à présent. A priori ce sera donc sur ce modèle que des améliorations seront apportées à l'avenir. Les différentes solutions envisagées sont tout de même décrites dans les passages qui suivent. Certaines ont été testées sans grand succès, d'autres ont été écartées d'office, semblant moins appropriées.

2.1. Embout à tampon massif

Il s'agit de disposer d'un matériau absorbant faisant barrière entre le réservoir du pinceau et l'objet. Par conséquent, c'est ce matériau qui est en contact avec l'objet à traiter et qui doit pouvoir transmettre un courant électrique en étant imbibé d'*électrolyte*. Le *tampon* est inséré dans l'embout par l'ouverture alors que sa partie inférieure dépasse de celle-ci. Voir en fig. 12 pour l'un des premiers jets de ce type de tampon. Il est creusé en son centre de manière à disposer d'un plus grand volume d'*électrolyte* au contact des *électrodes* et d'amincir la barrière électrique qu'il constitue par rapport à la surface de l'objet à traiter.

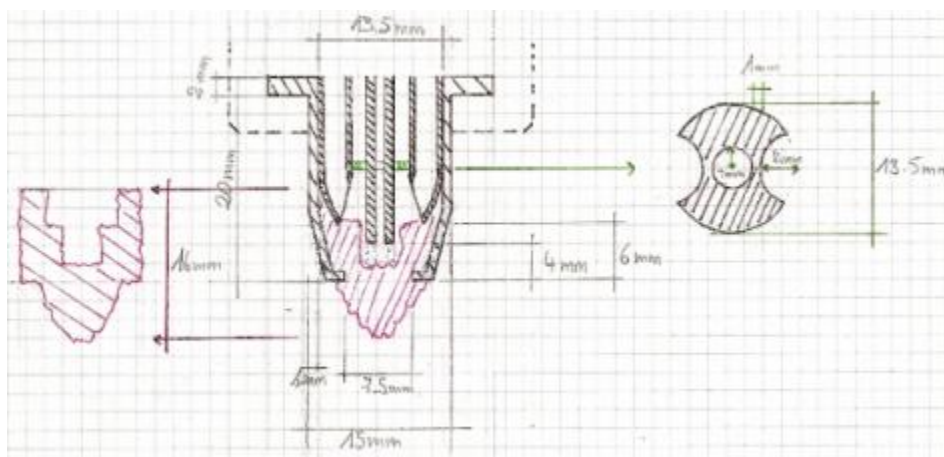


Figure 12 : embout à tampon massif (au centre) et idée de tampon taillé (à gauche), ainsi que de rondelle de maintien des tuyaux et *électrodes* (à droite).

³² Les différents embouts ont été usinés avec un tour mécanique Schaublin 102 à grands renforts d'huile spécifique Neoval ® Rubin G8 (les pièces se déformant très vite sous l'effet de la chaleur).



Figure 13 : l'embout à tampon massif une fois tourné puis disposé sur le pinceau.

Le *tampon* souple est maintenu par sa largeur supérieure au diamètre intérieur du réservoir qui le contient et le rétrécissement à l'ouverture de l'embout. La rondelle de maintien des tuyaux était prévue au cas où la pression du *circuit d'électrolyte* faisait bouger ceux-ci, mais s'est avéré inutile, le tout tenant très bien en place.

Avantages :

- Limitation optimale de l'épanchement de l'*électrolyte* ;
- Meilleure adaptation aux reliefs de l'objet traité ;
- Possibilité de nettoyer l'embout dans un béccher annexe, par *surpression* à l'arrivée et par pincement du *tampon*.

Inconvénients :

- Saturation potentielle du *tampon*, nécessitant de le nettoyer de temps à autre (voir plus haut) ;
- Résistance électrique du *tampon* ajoutée au système et retardant la réaction électrochimique.

2.2. Autres embouts

Les autres solutions abordées peuvent être consultées dans les annexes II. Pour résumer, il y a parmi celles-ci un **embout à tampon-film** consistant en une ouverture plus large avec un *tampon* fin (2mm d'épaisseur) se fixant à l'extérieur de l'embout (fig.14). Une solution qui s'est avérée peu propre lorsqu'il s'agissait de remplacer le *tampon* à nettoyer par exemple, et peu pratique dans la mesure où fixer le *tampon* était bien moins aisé que pour le modèle précédent.

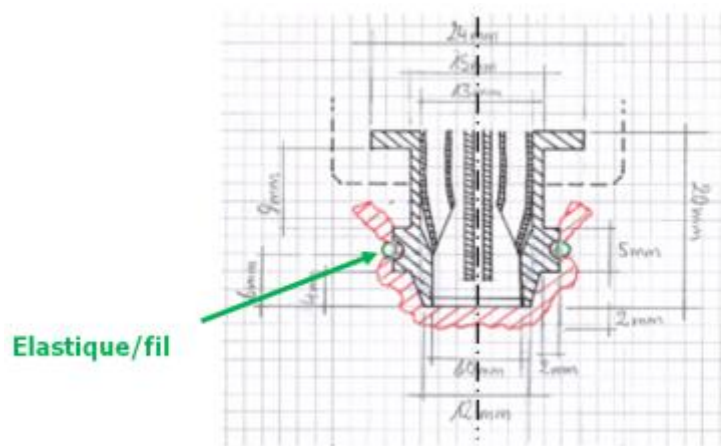


Figure 14 : projet d'embout à tampon-film.

Un **embout à tampon capillaire**, qui se présente sous deux variantes. L'une consiste à munir l'embout d'une touffe de fibres constituant un faisceau de fibres fixé dans l'embout sur l'exemple des pinceaux utilisés pour l'aquarelle (fig.15). L'autre à entourer l'ouverture d'un garde-*électrolyte* de fibres (fig.16). La première variante a débouché sur un prototype que nous n'avons pas eu le temps de tester, mais qui pourrait donner des résultats intéressants. La seconde s'est avérée impropre en l'état car surdimensionnée. Une version rétrécie pourrait toutefois s'avérer viable mais ressemblerait au final trop à la première variante.

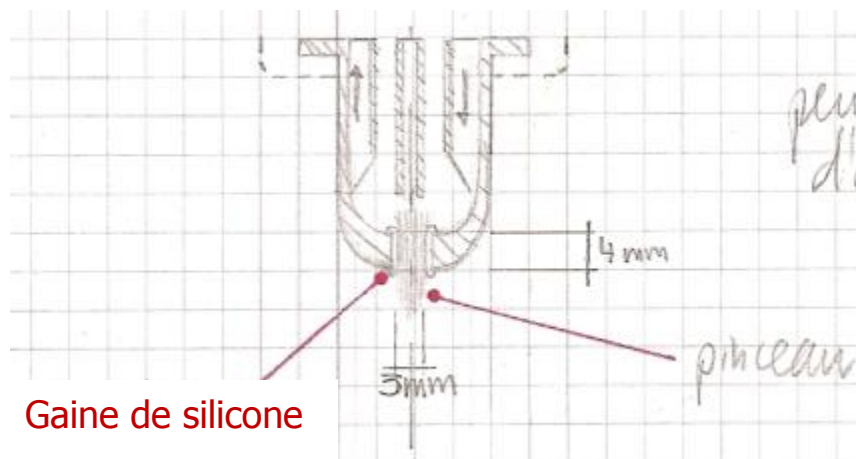


Figure 15 : embout à tampon capillaire ou « faisceau de fibres » au stade de projet (variante 1).

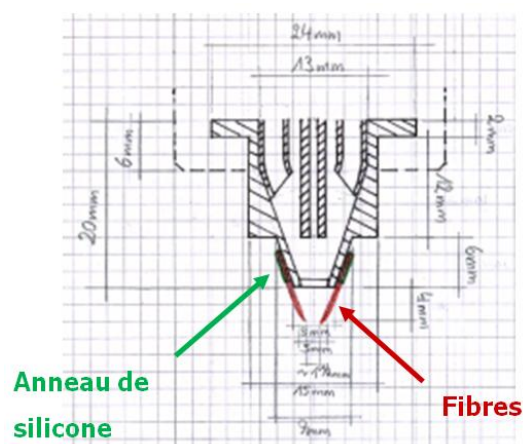


Figure 16 : variante 2 de l'embout capillaire, dite « à garde-électrolyte ».

Un **embout nu** s'inspirant de l'idée d'Arie Pappot (fig.17) mais en rétrécissant le diamètre de l'ouverture prévue de 3mm à 1mm par exemple et jouant sur la forme de l'ouverture des lèvres pour profiter de la tension superficielle de l'*électrolyte* afin d'éviter l'épanchement. Tobias Schenkel a proposé une version de ce concept (fig.18) dont la réalisation s'est avérée particulièrement délicate compte tenu du matériau utilisé. De plus, ce genre d'embout présente l'inconvénient d'être difficile à utiliser sur des reliefs...

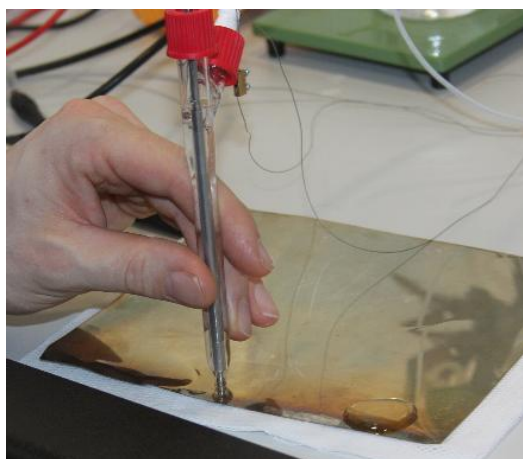


Figure 17 : le prototype réalisé par Arie Pappot et présenté à l'Abbaye de St-Maurice en février 2012³³.

³³ Pappot, 2012 [entretien].

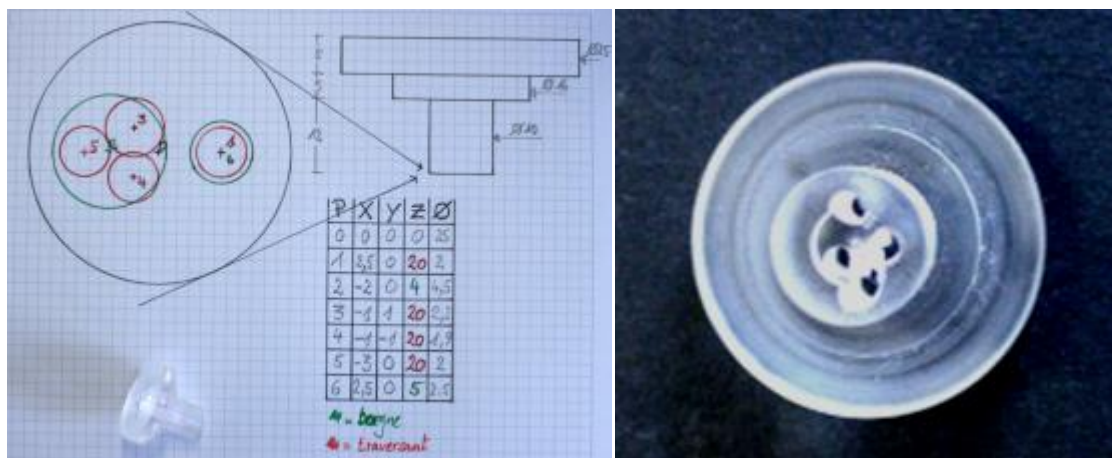


Figure 18 : les plans de conception de l'embout « nu » (repris d'un schéma de Tobias Schenkel) et le résultat.

2.3. Choix d'un embout à tester

Les différents embouts réalisés ont été montés sur le pinceau électrolytique. Un premier test était de mettre en marche le *circuit d'électrolyte* simplement avec de l'eau de ville pour vérifier si l'embout équipé de son *tampon* – le cas échéant – gouttait ou non. L'embout à tampon massif s'est avéré idéal, alors que les deux autres embouts qui ont pu être testés (à tampon-film et à garde-*électrolyte*) ont montré des défauts de conception qui auraient pris trop de temps à être corrigés, si tant est qu'ils pouvaient l'être. Ces défauts sont indiqués plus haut dans les inconvénients des *tampons* en question.

Dans les chapitres qui suivent, c'est donc l'embout à tampon massif qui est retenu, testé plus avant puis utilisé pour nettoyer des objets argentés ou en argent terni.

2.4. Réalisation d'un joint en silicone pour l'embout

Lors des tests préliminaires décrits dans le chapitre suivant, il a été parfois observé que la *surpression* et l'augmentation du niveau d'*électrolyte* dans le réservoir causaient des fuites au niveau du bouchon à vis qui enserre l'embout et le maintient contre le tube du pinceau. Pour remédier à ce problème, des joints en silicone ont été réalisés. Ils sont placés entre la base de l'embout et l'ouverture du tube du pinceau contenant les *électrodes* et les tuyaux du *circuit d'électrolyte* (fig.19).



Figure 19 : mise en place d'un joint en silicone.

Pour garantir que les joints aient une épaisseur constante, les joints ont été réalisés en pressant le silicone n'ayant pas encore pris entre deux plaques de PMMA au moyen de pincettes (fig.20). Une fois le silicone sec, un patron est utilisé pour marquer au feutre les formes à découper au scalpel. L'élément extérieur du moule pour le faisceau de fibres de l'embout à garde-électrolyte a été utilisé pour ce faire (image de droite, coin en haut à gauche). Les joints ont été réalisés dans deux épaisseurs différentes. Le dispositif de l'image du milieu présente la version la plus mince avec des joints d'un cinquième de millimètre d'épaisseur. La plaque de silicone en cours de découpe sur l'image de droite représente les joints d'1mm d'épaisseur (réalisés grâce aux intercalaires en carton qui maintenaient cette épaisseur lors de la pression des deux plaques de PMMA, la pression étant exercée sur les bords où se trouvaient ces intercalaires).

Les joints d'épaisseur régulière se sont avérés efficaces, l'*électrolyte* ayant trouvé son chemin dans le tube plutôt qu'en suintant depuis les bords du bouchon par la suite...



Figure 20 : en haut, mise en forme d'une couche régulière de silicone pour la fabrication des joints. En bas, utilisation du patron et découpe des joints. On remarque les intercalaires en carton de 1mm utilisés pour réaliser les joints « épais ».

3. Choix de matériaux tampons

Après avoir épluché les catalogues de fournisseurs tels que Roth, Angst+Pfister, Lascaux Restauro, Atlantis ou Stouls et parcouru les merceries et quincailleries, mon choix s'est porté sur six matériaux à tester pour les *tampons* des embouts³⁴ : une éponge cellulosique (Spontex® en l'occurrence, constituées d'un mélange de cellulose ainsi que fibres de lin et coton³⁵), de la toile de coton écru – bien moins chère que du lin et moins volumineuse, du coton ouate, une éponge naturelle à porosité fine dite « lévantine », une éponge microporeuse en mélamine formaldéhyde dite « éponge magique »³⁶ et une éponge en latex de type « Wallmaster ». Différents tests ont été réalisés pour déterminer les caractéristiques de ces matériaux et savoir s'ils étaient adéquats pour être utilisés comme *tampons* adaptables à nos embouts lors d'un nettoyage électrolytique. Les différents tests sont énumérés ci-dessous et brièvement décrits, de même que leurs résultats et conclusions. De plus amples détails sur la méthodologie appliquée à ces tests sont fournis en annexes (mentionnées dans les descriptions ci-dessous).

3.1. Réalisation de tampons

Les matériaux retenus ont été mis en forme de manière à pouvoir être adaptés en particulier sur l'embout à tampon massif (fig. 21 et 22 pour un exemple de mise en forme concernant l'éponge microporeuse). De fait, la plupart consistent en cylindres d'environ 16-20mm de long pour un diamètre d'environ 10-12mm. Les *tampons* en éponges cellulosique, microporeuse, naturelle et latex ont été taillés en parallélépipède rectangle dans la masse au cutter. L'éponge microporeuse dure lorsqu'elle est sèche est ensuite arrondie avec le même outil alors que les trois autres éponges doivent l'être aux ciseaux, étant trop souples. Le coton ouate est simplement prélevé en gros morceau puis pincé et roulé entre les doigts jusqu'à obtention de la forme désirée. La toile de coton est roulée autour d'un bâtonnet de bois jusqu'à obtention d'un diamètre légèrement supérieur à celui de l'ouverture de l'embout (elle est peu compressible), puis cousue sur son long avec un faux fil de coton et son extrémité taillée aux ciseaux pour l'arrondir.

³⁴ Se reporter aux **Résultats des tests de tampons** dans les Annexes III pour voir les matériaux bruts.

³⁵ Rotelli.ch, 2012 [en ligne].

³⁶ La marque du modèle utilisé est simplement « Eponge magique ». Vileda entre autres fabrique aussi des éponges de ce type sous la dénomination de gomme nettoiyante « Miraclean ». Rotelli.ch, 2012 [en ligne].



Figure 21 : de gauche à droite, la masse de l'éponge microporeuse, le *tampon* taillé, puis une fois dans l'embout.

Les différents *tampons* sont percés en leur centre d'un trou borgne avec une mèche de 2.5mm pour amoindrir l'épaisseur et permettre une meilleure circulation de l'*électrolyte* (fig.22) tout en limitant la saturation potentielle – du fait que le *tampon* forme alors une barrière plus mince à franchir. On peut imaginer percer un trou plus large pour l'éponge microporeuse. Les éponges plus souples par contre se déforment trop et risqueraient de se percer au mauvais endroit du fait de la déformation.

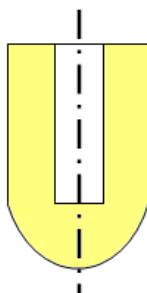


Figure 22 : amincissement d'un *tampon* par percement d'un trou borgne.

Le diamètre intérieur à l'ouverture de l'embout est de 8mm. Bien que d'un diamètre supérieur, la nature plus ou moins molle des matériaux permet à ceux-ci de venir s'y loger – tout en bouchant l'ouverture – en les enfonçant depuis l'intérieur de l'embout et en s'aidant au besoin de pinces pour tirer le *tampon* vers l'extérieur.

3.2. Définition des critères de tests

Une première étape avant les tests a été de définir les critères selon lesquels serait évaluée l'efficacité des différents matériaux, pour établir une classification de ceux-ci.

Le cahier des charges implique que les matériaux répondent à ces exigences : ne pas occasionner d'épanchement d'*électrolyte* pouvant s'immiscer dans les matériaux sous-jacents de

l'objet traité ; ne pas abraser la surface des objets traités ; ne pas empêcher le nettoyage électrolytique ; se saturer le moins vite possible et pouvoir aisément être nettoyés ; être résistants aux contraintes mécaniques telles que pressions, tractions et déchirures ; faciliter le travail sur les reliefs et dans les trois dimensions. On peut ajouter que les matériaux doivent si possible être bon marché, faciles à se procurer et faciles à mettre en forme.

Ces différents points nous ont amené à établir trois grandes catégories de critères :

- **Physique du tampon** : comprenant des critères tels que la durabilité, l'ergonomie, la disponibilité et la conception.
- **Comportement de l'électrolyte** (au travers du *tampon*) : comprenant des critères tels que l'épanchement, la circulation d'*électrolyte*, la saturation du *tampon* (et nettoyage).
- **Effets du traitement** : comprenant des critères tels que l'abrasion, l'efficacité du traitement, la résistivité imposée par le matériau tampon.

Durant les tests, des notes ont été attribuées à ces critères pour chaque matériau. Une note de 0 équivaut à un résultat nul ; 1 à un résultat mauvais ; 2 à un résultat moyen ; 3 à un bon résultat ; 4 à un résultat excellent. Des coefficients ont ensuite été attribués à chaque critère, afin de les classer selon leur importance relative, le but étant d'éviter qu'un critère de moindre importance ait dans le classement final un effet discriminatoire sur un matériau remplissant par exemple toutes les autres exigences. Ces coefficients sont relevés ci-dessous, ainsi que les définitions des différents critères. Chaque catégorie comprend une valeur globale calculée en additionnant les notes de chaque critère, modifiées par le coefficient concerné, puis en divisant le tout par la somme des coefficients pour obtenir le sous-total.

	Définition	Coefficient
<u>Physique du tampon</u>		<u>x1</u>
[Durabilité] :	résistance mécanique du tampon	X2
[Ergonomie] :	facilité à monter et démonter le tampon dans/de l'embout, capacité à s'adapter aux reliefs	X1
[Disponibilité] :	prix et disponibilité du matériau constituant le tampon	X1
[Conception] :	facilité à mettre en forme le tampon	X0.5
Sous-total 1		/4.5
<u>Comportement de l'électrolyte</u>		<u>x1</u>
[Epanchement] :	capacité à limiter l'épanchement d'électrolyte	X2

[Circulation] :	facilité à régler le <i>circuit d'électrolyte</i> sans épanchement	X1
[Saturation] :	facilité à renouveler l' <i>électrolyte</i> au contact de l' <i>ET</i> , lenteur à laquelle se sature le tampon et facilité de nettoyage	X1
Sous-total 2		/4

<u>Effets du traitement</u>		x1
[Abrasion] :	capacité à ne pas abraser une surface en argent 925	X2
[Traitement] :	capacité à assurer un nettoyage électrolytique efficace	X2
[Résistivité] :	résistivité apportée par les tampons dans l' <i>électrolyte</i>	X0.5
Sous-total 3		/4.5

<u>Total</u>		/3
---------------------	--	-----------

A titre d'exemple, si l'on considère le critère [disponibilité], une note de 4 équivaut à un matériau disponible en grande surface à bas prix, 3 à un matériau disponible dans un commerce spécialisé et de prix bon marché, 2 à un matériau disponible uniquement sur commande ou de coût moyen, etc.

Les coefficients ont été attribués selon l'importance des critères. De la durabilité du *tampon* dépendent la plupart des autres critères de la « physique du tampon ». De plus, un matériau se désagrégeant en cours de traitement modifierait le comportement du *tampon* et occasionnerait des inconvénients tels qu'épanchements que l'on souhaite à tout prix éviter. La conception n'étant généralement qu'un problème de temps et ne générant pas de différences de plus de 20 minutes d'un matériau à l'autre, il paraît normal d'en diminuer le coefficient. Ensuite, l'épanchement faisant partie des interdits stipulés dans le cahier des charges, c'est un critère primordial. Tout comme l'abrasion qui porterait atteinte à l'objet ou le traitement qui constitue l'objectif. Enfin, la résistivité – bien que liée à l'efficacité du traitement, joue un rôle moindre selon nos observations. Même avec une résistivité triplée entre un matériau et un autre, les effets sur les tracés voltammétriques en consistent qu'en un léger retard et n'empêchent pas la réduction de s'effectuer.

3.3. Tests de tampons

Plusieurs des tests suivants se recoupent sur certains points et évaluent parfois les mêmes critères. A l'exception des tests d'abrasion et de résistivité, aucun ne permet seul d'attribuer une note. Les critères de disponibilité et de conception ont quant à eux été déterminés lors de l'acquisition des

matériaux et la réalisation des *tampons*. Le détail du comportement de chaque matériau avec la note pour chaque critère est disponible en annexe IV.

3.3.1. Tests préliminaires (durabilité, ergonomie, épanchement, saturation)

Une première série de tests dits « préliminaires » a consisté à utiliser un à un les *tampons* montés sur le pinceau électrolytique pour la réduction de sulfures d'argent de services argentés ternis. Réalisés à la HE-arc CR, nous ne disposions pas pour ces tests de l'*électrode* en platine ni du *potentiostat*. Nous avons donc utilisé un fil d'acier inoxydable comme *CE*, d'une *ER* en carbone fibreux, un générateur de tension CL-Electronics DF1730SB3A³⁷, un multimètre Mastech M3900³⁸, deux récipients fermés, l'un pour l'apport d'*électrolyte*, l'autre pour l'extraction, une trompe à eau, des tuyaux et câbles, un statique et des pinces crocodiles pour les contacts électriques, ainsi qu'une solution de sesquicarbonate de sodium à 1%, la *CE* en acier inoxydable pouvant corroder avec la solution tamponnée de NaNO_3 qu'il est prévu d'utiliser en situation réelle³⁹ (fig. 23).

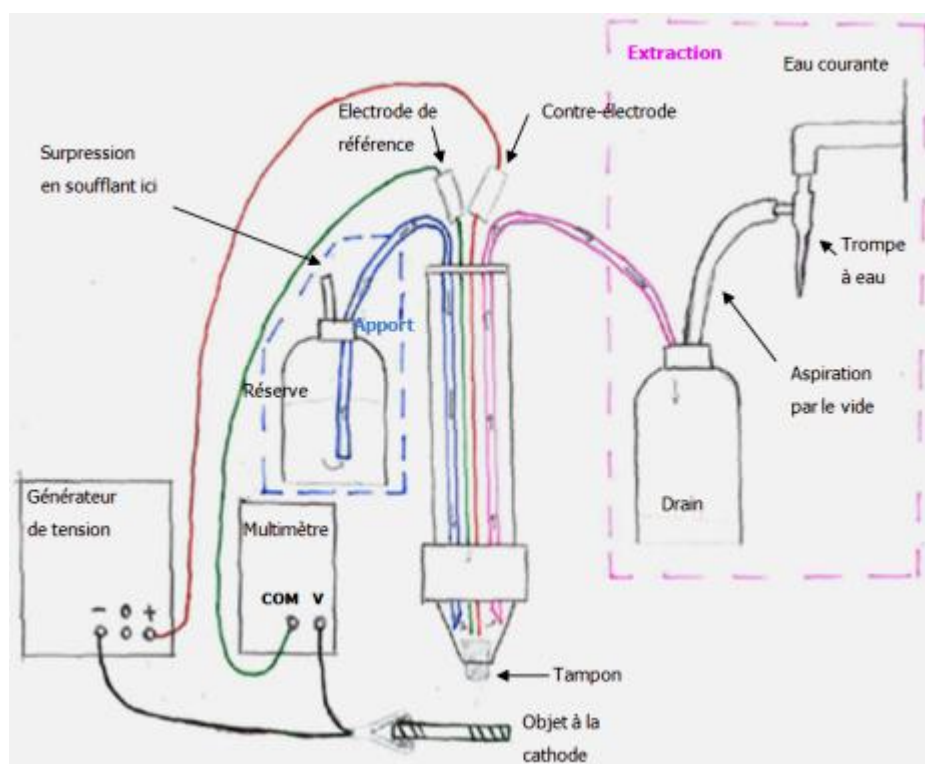


Figure 23 : schéma de montage du pinceau lors des tests préliminaires.

³⁷ Performances max. 50V, 6 ampères.

³⁸ Mesures max. 1000V, 20 ampères.

³⁹ Voir réalisation en annexe III.g.

L'*ET* est branchée à la *cathode* (pôle négatif) sur le générateur et en parallèle au multimètre sur le port volt, en prenant soin d'utiliser du papier d'aluminium pour éviter que la pince crocodile ne laisse de marque sur l'objet. L'*ER* est branchée sur le port terre du multimètre. La *CE* est branchée à l'*anode* (pôle positif) sur le générateur. Le récipient d'extraction est relié à la trompe à vide par un tuyau en caoutchouc pour générer une *sous-pression* (aspiration) lorsqu'on enclenche l'arrivée d'eau du robinet. Le récipient d'apport est quant à lui muni d'un tuyau permettant de souffler pour créer une *surpression*. Selon le delta hauteur entre le récipient d'apport et le pinceau, la *surpression* est plus ou moins forte (plus le récipient est élevé, plus la pression sur l'*électrolyte* est forte).

La première étape consiste à régler le circuit d'alimentation en *électrolyte* par un équilibre entre le débit du robinet auquel est fixée la trompe à eau, la hauteur du récipient d'apport et la force du souffle destiné à amorcer la *surpression*. Selon le matériau-tampon, il est plus ou moins facile de trouver cet équilibre. Le but est d'obtenir un *tampon* imbibé d'*électrolyte* mais ne gouttant pas. La facilité de ces réglages permet déjà d'évaluer le critère de [circulation]. Mieux un *tampon* retient le liquide, plus la vitesse de circulation de l'*électrolyte* peut être lente. Cette vitesse peut varier d'après nos calculs entre 3dL et 3L/heure⁴⁰. Une fois l'équilibre atteint et le multimètre branché, il faut vérifier la différence de potentiel entre l'*ET* et l'*ER* dans le sesquicarbonate de sodium. Pour un objet en argent terni, elle doit se situer vers +0.200V +/-20mV avec une *ER* de carbone fibreux de 1.5mm de diamètre. On procède alors à la *polarisation cathodique*. Lors de ces tests préliminaires, nous avons tenté de polariser cathodiquement les pièces du service testées à -1.00V +/-20mV, équivalant au potentiel de réduction des sulfures d'argent compte tenu des *électrodes* utilisées⁴¹. Puis le pinceau fixé au statif est appliqué sur la surface de l'objet à traiter. Tous les matériaux tampons permettent de réaliser une réduction des sulfures d'argent lors des tests préliminaires, avec plus ou moins d'insistance et de problèmes de maintien de l'équilibre du *circuit d'électrolyte*. Les remarques relevées lors de ces tests ont permis d'attribuer des notes pour certains critères tels que la durabilité, l'ergonomie, l'épanchement, la circulation et la saturation (annexe IV). Il reste que ces premiers tests ne livrent que des données qualitatives et qu'il est difficile parfois même de comparer les résultats d'un matériau à l'autre. Les tests suivants ont permis d'affiner ces résultats et de compléter la notation des critères non encore traités.

⁴⁰ Mesures réalisées en plaçant le récipient d'extraction sur une balance durant 1 minute en relevant la différence de poids.

⁴¹ Pour y parvenir, les boutons de réglage de courant du générateur de tension sont réglées au maximum, alors que l'on joue sur les boutons de réglage de tension (pour en général parvenir à une tension de 2.2V environ au générateur lorsque l'on obtient un potentiel de -1.00V environ sur le multimètre).

3.3.2. Test d'abrasion par les matériaux tampons

L'un des critères majeurs du choix des matériaux tampons à utiliser est leur capacité à altérer le moins possible la surface des objets traités. Si l'un de ces matériaux vient à rayer celle-ci, cela pourrait être un critère éliminatoire. Il s'agit d'utiliser des coupons en argent 925, de les polir dans un sens déterminé, de documenter ces échantillons, puis d'en frotter la surface dans le sens perpendiculaire à celui du poli et d'étudier les éventuels dommages sous microscope. Un numéro a été attribué à chaque coupon après polissage (fig.24) et des coups de pointeaux ont été appliqués sur les coupons pour pouvoir retrouver sous microscope la zone exacte à observer.

Ensuite, la surface de chaque coupon est abrasée perpendiculairement aux lignes de polissage, une fois avec le matériau sec et une fois avec le matériau humide, puis de comparer avec les clichés pris avant l'abrasion⁴². L'opération de frottement dure 1 minute à chaque fois et représente une pression de 3 à 5 Newton⁴³ contre 0.4 à 1 Newton pour la pression appliquée avec le pinceau en cas réel. En somme, la pression exercée lors du test est de 3 à 15 fois supérieure à celle exercée réellement lors d'un traitement au pinceau, le but étant d'accentuer les éventuels dommages observés.



Figure 24 : les coupons avant le test d'abrasion.

Chaque numéro correspond à un matériau testé. 1 = coton toile. 2 = coton ouate. 3 = éponge cellulosique. 4 = éponge naturelle. 5 = éponge microporeuse. 6 = éponge latex.

⁴² Certains matériaux sont réputés abrasifs. C'est le cas de la mélamine formaldéhyde qui constitue l'éponge microporeuse. C'est le cas du coton ouate selon certains restaurateurs. On peut s'attendre à ce que ce soit le cas d'une éponge telle que celle utilisée qui est censée contenir une nette minorité de fibres siliceuses. Le fait de réaliser un test à sec et un autre humide sert essentiellement à montrer que : si certains matériaux sont abrasifs lorsqu'ils sont secs, le simple fait de les utiliser ne serait-ce que légèrement humides leur retire déjà une grande partie, voire la totalité de leur qualité abrasive.

⁴³ Pression évaluée sur balance et convertie en Newtons.

Après comparaison des clichés pris sous microscope⁴⁴, une note peut être attribuée pour le critère [abrasion] grâce à ce test. L'ensemble des clichés du test sont disponibles en grand format en annexe III.c.

Dans l'ensemble, tous les matériaux utilisés à sec ont tendance à rayer l'argent pur, très tendre. Seules les éponges naturelle et microporeuse rayent uniformément leurs plaquettes, mais uniquement à sec. Une fois humides, la plupart des matériaux n'occasionnent pas de rayures. Sur les différentes rayures observées, les plus marquantes semblent toujours être l'œuvre d'impuretés présentes dans le matériau car elles ne sont pas réparties uniformément sur la surface de la plaquette. A titre d'exemple, la différence est marquante pour l'éponge microporeuse qui ne raye absolument pas une fois qu'elle est légèrement humidifiée et souple (fig. 25 et 26, la tâche noire au centre de chaque cliché est la marque de pinceau servant au centrage du coupon sous microscope) :

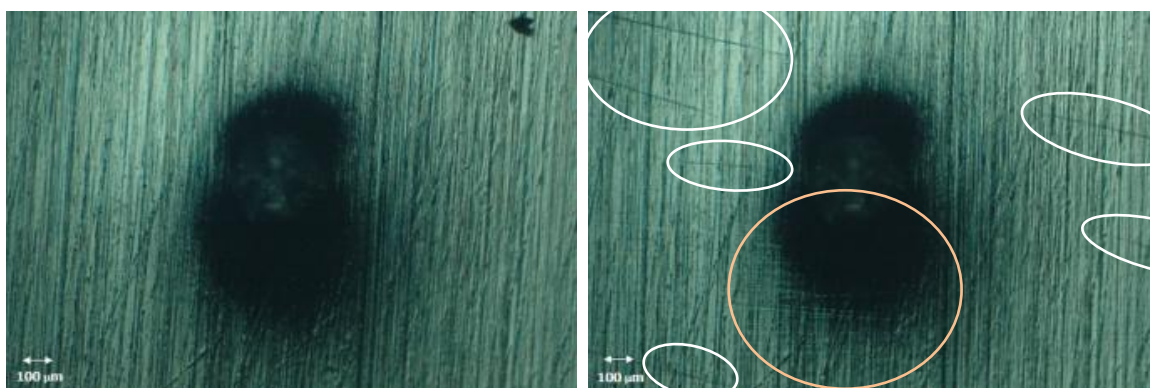


Figure 25 : avant (gauche) et après (droite) le test d'abrasion à sec pour l'éponge microporeuse⁴⁵.

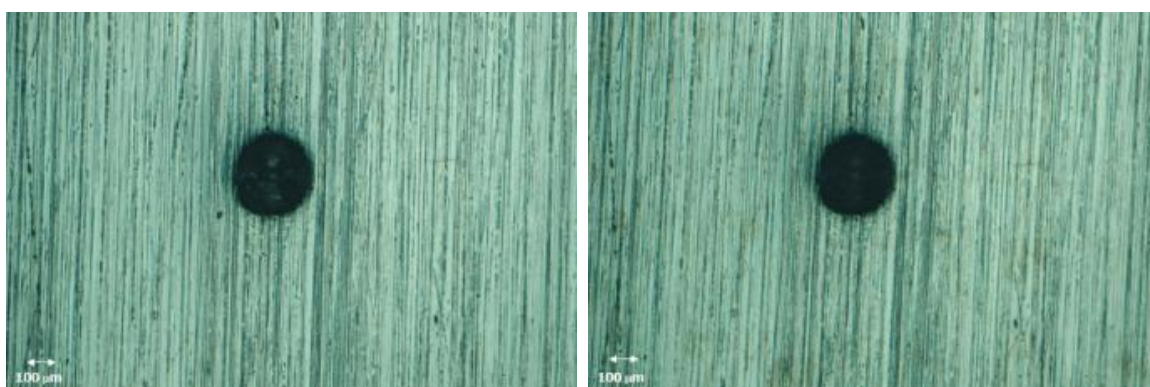


Figure 26 : avant (gauche) et après (droite) le test d'abrasion humide pour l'éponge microporeuse.

⁴⁴ Carl Zeiss Axiolab, grossissement de x125.

⁴⁵ Les ellipses blanches mettent en évidence les rayures dues à des angles secs ou des impuretés. L'ellipse orange met en évidence des rayures uniformes dues au matériau lui-même.

L'éponge naturelle en revanche continue de rayer légèrement, peut-être à cause du sable qui est pris dans ses fibres (et que l'on observe lorsqu'on la coupe d'ailleurs) plus qu'à cause de sa structure qui peut comprendre une infime proportion de fibres siliceuses. On se gardera d'attribuer une note de 4 à un matériau qui raye lorsqu'il est sec. Au final, l'éponge cellulosique, la toile de coton, le coton ouate et le latex obtiennent la note de 4, l'éponge microporeuse la note de 3 et l'éponge naturelle la note de 2.

3.3.3. Test de décomposition des matériaux tampons dans du nitrate de sodium (durabilité)

Afin d'évaluer si l'*électrolyte* utilisé pouvait altérer les propriétés mécaniques des matériaux tampons au moins, un test de décomposition des matériaux tampons a été mené. Il consiste à laisser durant 24 heures un échantillon de chaque matériau tampon tremper dans un gobelet fermé rempli de nitrate de sodium tamponné à 1% (en masse). Le nitrate de sodium préparé pour l'occasion avait un pH de 4.02. Dans l'ensemble, aucune altération n'a été relevée : leur consistance semble la même, ils ne paraissent pas avoir subi de déformation ou de décoloration et les observations aux binoculaires n'ont pas révélé de changement ou faiblesse particulier.

3.3.4. Evaluation de la porosité des matériaux tampons (épanchement, circulation, saturation)

Les tests préliminaires étaient déjà assez parlants quant à la capacité des matériaux à retenir plus ou moins bien un liquide. Mais le doute subsistait quant à savoir si un matériau disposait d'une porosité ouverte (pores ou canaux communiquant) ou fermée (pores ou canaux non-communicant), ainsi que de quelle autre manière il pouvait bien se présenter au niveau microscopique. Evaluer la porosité et la structure des matériaux utilisés pour la fabrication des *tampons* permet d'apporter quelques éclaircissements sur le sujet et de classer les matériaux selon leur degré de porosité (influençant et expliquant la note relative à l'épanchement).

Pour parvenir à un résultat, il a fallu réaliser des lames minces de chacun de ces matériaux. Deux résines ont été utilisées pour garantir que la structure du matériau ne soit pas endommagée lors de la coupe : de l'araldit® cristal (dite « 20-20 ») et du paraloid® B-72 à 5% dans l'acétone (en volume). Après un séchage de deux jours, il s'est avéré que les échantillons imbibés d'araldit® ne pouvaient être coupés sauf avec une scie à métaux. Et qu'ils ne pouvaient ensuite être préparés avec une polisseuse à disque, trop petits pour être tenus efficacement (20x10x1mm). Les lames minces réalisées avec la résine paraloid®, moins rigides, conservaient manifestement leur structure, grâce à

la souplesse des matériaux. Par contre, il a été observé lors des coupes, que la résine – peut-être trop visqueuse – ne semblait pas s'être répandue uniformément⁴⁶. Au final, les « lames minces » ont été observées au microscope optique par transmission⁴⁷ ainsi qu'avec un microscope USB à lumière réfléchie⁴⁸ (voir annexe I pour les différents clichés).

L'**éponge cellulosique** présente une porosité ouverte avec des pores de tailles très variables (quelques microns à quelques millimètres), ce qui implique qu'un *tampon* de cette matière peut avoir des propriétés de rétention de liquide très variables d'un exemplaire à un autre.

La **toile de coton** (fig.27) est un textile dont les fils constitués de fibres tissées – d'environ 15 microns de diamètre – forment un réseau très régulier, mais aussi très dense. Bien que sa porosité soit ouverte, il reste plus dense que la plupart des autres matériaux et l'est encore plus lorsqu'il est mis en forme de *tampon*. Sa déformation volumique une fois mouillé est bien moindre que la ouate ou d'autres matériaux.

Le **coton ouate** est constitué d'un enchevêtrement de fibres d'environ 15 microns de diamètre. Bien que sa structure soit lâche, il peut être feutré par friction, le rendant plus compact. Il perd toutefois cette complexion une fois humidifié, où il reprend du volume.

L'**éponge lévantine** (fig.28 à gauche) se présente sous la forme d'un réseau de fibres protéiniques (de 15 à 20 microns de diamètre) issues de la spongine. Sa porosité est totalement ouverte, ce qui explique ses grandes facultés d'absorption et de transport des liquides.

L'**éponge microporeuse** (fig.27 à droite) comporte une porosité ouverte aux pores de tailles variables, allant de 20 à 200 microns. L'observation au microscope révèle que – contrairement à l'impression donnée par l'éponge sèche, une grande partie du volume occupé par ce matériau est en réalité vide... Elle reste toutefois très dense par rapport aux autres matériaux.

L'**éponge en latex** est constituée de pores macroscopiques, de l'ordre d'un quart à un demi-millimètre de diamètre, voire davantage. Ils sont pour la plupart clos bien que les diverses observations réalisées sous microscope et binoculaires aient révélé que les membranes d'un grand nombre d'entre eux étaient endommagées et maintenaient une porosité moyennement fermée en réalité. De ce fait, d'un échantillon à un autre il est possible que le latex révèle malgré tout des propriétés légèrement absorbantes au moins en surface, malgré sa nature hydrophobe et sa porosité fermée.

⁴⁶ Il a été remarqué aussi que des échantillons de 0.5 à 1mm d'épaisseur pouvaient être préparés sans avoir recours aux résines et sans endommager la structure.

⁴⁷ Carl Zeiss Axiolab.

⁴⁸ Veho Discovery VMS-004 Deluxe.

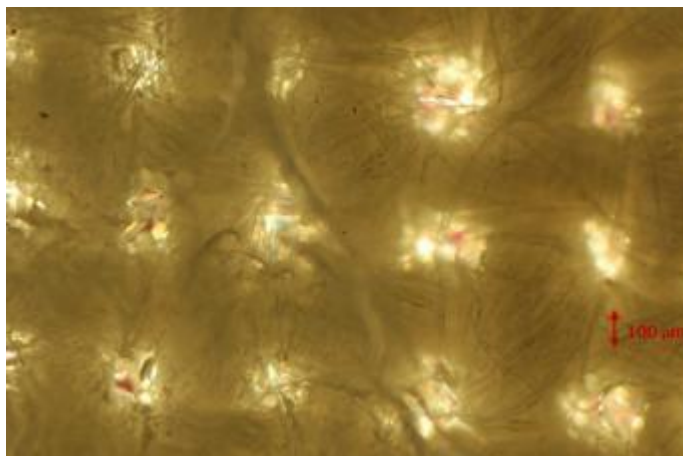


Figure 27 : toile de coton (non-enrobée) vue au microscope optique.

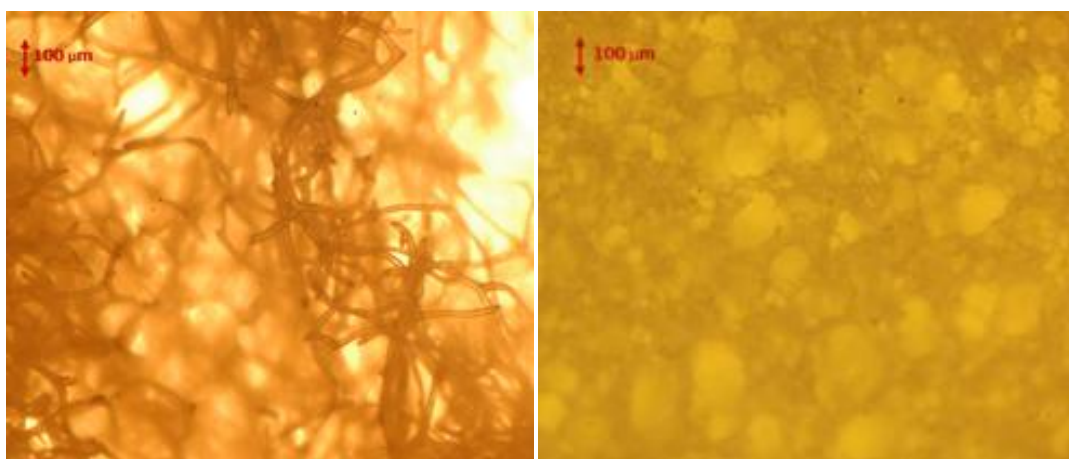


Figure 28 : éponges naturelle lévantine (gauche) et microporeuse (droite) enduites de résine paraloid® vues sous microscope optique.

3.3.5. Test de rétention de NaNO_3 dans les matériaux tampons (saturation)

Théoriquement, plus un échantillon peut contenir de liquide, moins vite il sera saturé par des ions extraits des produits de corrosion traités. Il s'agit de mesurer, simplement, la quantité de nitrate de sodium qu'un échantillon de volume donné de chaque matériau est capable de contenir. Les échantillons font à peu près 20x10x10mm. Chacun est pesé à sec, puis trempé dans le nitrate de sodium. Une fois saturé, il est à nouveau pesé. La différence de masse est donc celle du liquide contenu dans l'échantillon saturé (tableau 1). Le rapport (ratio) entre la masse d'origine et la masse une fois mouillé indique la capacité du matériau à se charger d'*électrolyte*. Plus un matériau est capable de se gorger d'*électrolyte*, plus la continuité électrique est assurée.

Matériau	Masse à sec	Masse une fois gorgé d'électrolyte	Qté NaNO ₃ contenue, en masse	Ratio
Eponge cellulosique	0.16g	2.44g	2.28g	4.38 :1
Coton toile	0.56g	1.08g	0.52g	1 :1
Coton ouate	0.16g	3.61g	3.45g	6.63 :1
Eponge levantine	0.17g	3.80g	3.63g	6.98 :1
Eponge microporeuse	0.62g	2.58g	1.96g	3.77 :1
Eponge latex	0.56g	1.49g	0.93g	1.79 :1

Tableau 1 : calcul de la quantité de NaNO₃ pouvant être contenue dans un matériau donné.

L'éponge naturelle levantine est le matériau le plus absorbant de tous, sept fois plus que la toile de coton. La mise en forme en *tampon* de cette dernière est très dense et limite ses capacités d'absorption⁴⁹. Après la toile de coton vient le coton ouate, puis les éponges cellulosique et microporeuse et enfin l'éponge latex qui malgré sa porosité fermée peut tout de même contenir près de deux fois la quantité d'*électrolyte* que contient la toile de coton...

3.3.6. Test de renouvellement de l'électrolyte (circulation)

Ce test suggéré par Alexis Domjan (professeur de chimie HE-Arc CR) consiste à réaliser le montage du pinceau électrolytique avec le système de circulation fonctionnant avec la trompe à eau, tel que lors des tests préliminaires (fig.23 et 29). Il complète d'ailleurs ces derniers du point de vue de l'évaluation du critère de circulation de l'*électrolyte*. L'idée est de faire passer un colorant dans le *circuit d'électrolyte* en l'aspirant avec le pinceau et de déterminer le temps nécessaire pour voir le colorant parvenir dans le récipient d'extraction. La densité de couleur telle que perçue à l'œil nu peut ainsi donner un renseignement qualitatif sur la capacité d'un *tampon* à permettre le renouvellement de l'*électrolyte*.

⁴⁹ Il a été découvert lors du test de résistivité que ces substances rendaient le coton hydrophobe et nécessitaient de bouillir la toile de coton. Comme les tests ne sont pas rapportés ici dans l'ordre dans lequel ils ont été effectués mais selon un ordre logique, les tests qui suivent n'ont pas tous été réalisés avec de la toile de coton bouillie. Le cas échéant, cela sera précisé. Concernant ce test-ci, un matériau bouilli aurait changé peu de choses probablement: la mise en forme de la toile de coton est de toute manière trop dense pour permettre au textile d'absorber beaucoup de liquide.

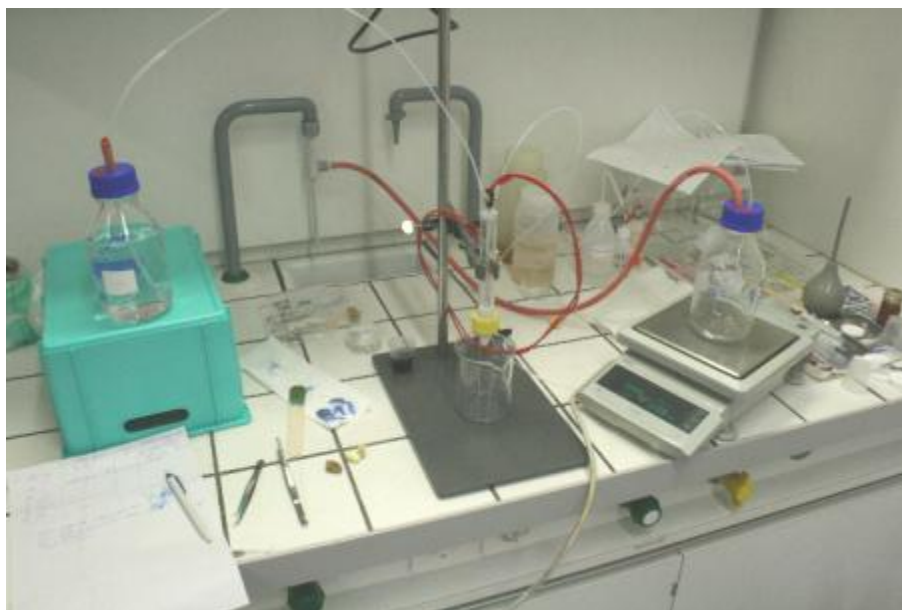


Figure 29 : le système utilisé. L'extraction est placée sur une balance pour déterminer le débit en *électrolyte* à reproduire d'un test à l'autre (d'environ 3L/heure en l'occurrence).

Le colorant retenu est sur suggestion de Régis Bertholon un indicateur de pH. En l'occurrence, et après mesure du pH de l'eau à utiliser comme « *électrolyte* » (pH 6.08), le bleu de bromophénol a été retenu. Il apparaît d'un bleu violacé au-delà d'un pH de 4.6. Une solution teintée est donc disposée dans un gobelet, dans lequel le *tampon* du pinceau est trempé.

Eponge cellulosique : elle se teinte progressivement par capillarité. Il faut environ 20 secondes pour que l'on puisse observer le fluide bleuté dans le tuyau d'extraction. La circulation de la bourre à l'extraction se fait ensuite de manière continue et sans problème. Le récipient d'extraction se teinte rapidement en bleu-violet moyennement dilué.

Coton toile : s'il n'est pas bouilli, l'extrémité se teinte, mais il faut attendre une vingtaine de secondes pour voir le *tampon* entier en faire autant. Il faut encore attendre encore deux bonnes minutes pour observer le colorant circuler dans le tuyau d'extraction avant d'atteindre le récipient. S'il a été préalablement bouilli, les résultats sont comparables à ceux de l'éponge cellulosique.

Coton ouate : il absorbe immédiatement le bleu de bromophénol. Il suffit de quelques secondes pour voir le tuyau d'extraction se colorer. La densité de couleur donne un violet profond.

Eponge naturelle levantine : l'absorption de colorant est instantanée, de même que la circulation par le tuyau d'extraction (réellement spectaculaire). Tout comme pour le coton ouate, on obtient rapidement un violet profond dans le récipient d'extraction.

Eponge microporeuse : se montre aussi rapide et efficace que l'éponge cellulosique (fig.30).

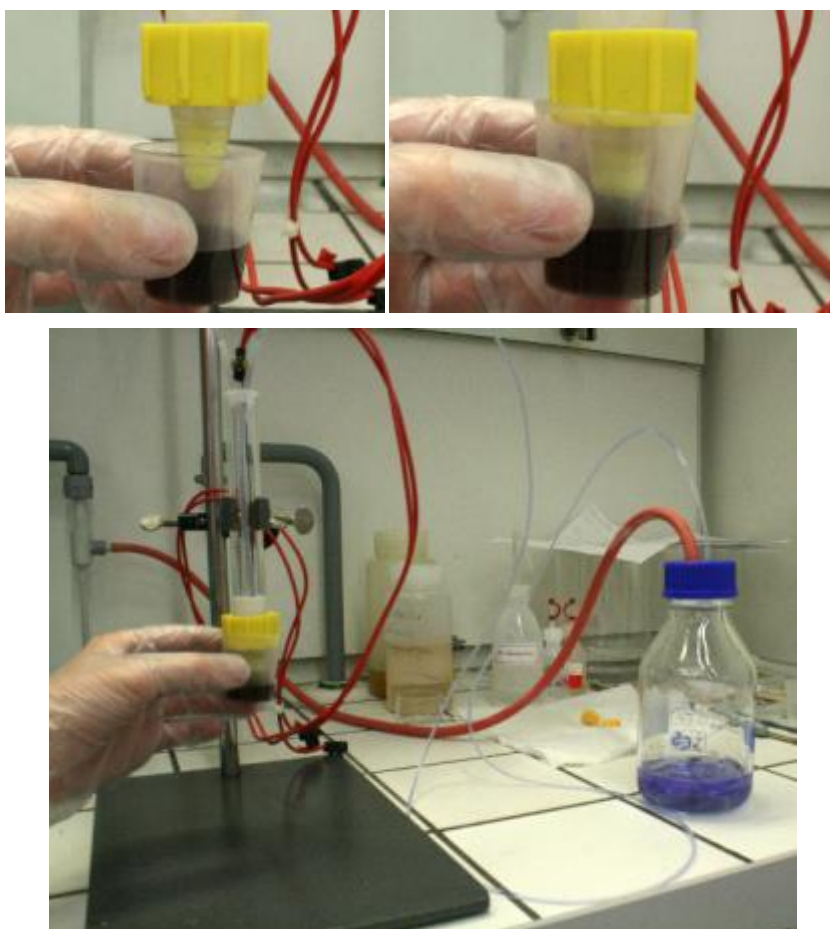


Figure 30 : test de renouvellement avec l'éponge microporeuse et le bleu de bromophénol.

Eponge latex : après un contact d'une dizaine de secondes avec le colorant, la circulation du liquide s'avère étonnamment efficace.

De manière générale, lorsqu'il y a globalement une *surpression* dans le *circuit d'électrolyte*, le liquide coloré imprègne le *tampon* mais ne pénètre pas dans le tuyau d'extraction. Lorsqu'il y a un équilibre par contre, le liquide coloré passera dans l'extraction. Plus il y a une *sous-pression* (aspiration), plus le liquide coloré est aspiré rapidement dans le circuit. Lorsque le *tampon* est mis en contact avec le liquide coloré et qu'il y a un bilan du *circuit d'électrolyte* nettement en faveur de la *sous-pression*, c'est le contenu du gobelet qui est aspiré alors que le niveau d'*électrolyte* dans le récipient d'apport

reste stable. Lorsque le contact avec le contenu du gobelet est perdu, le récipient d'apport se vide. Cela peut s'expliquer par le fait que le chemin depuis le gobelet est plus court que depuis le récipient d'apport. Donc la résistance capillaire de l'ensemble est moindre depuis le gobelet, dont le contenu sera aspiré de préférence à celui du récipient d'apport (où la résistance cumulée doit être plus importante). Ainsi, jouer sur la longueur et le diamètre des tuyaux d'apport et d'extraction permet – selon – de renforcer l'effet de la *surpression* ou de la *sous-pression*, de même que d'influencer la gestion de l'épanchement au niveau de l'embout, plus que ne le ferait la forme de l'embout elle-même. Toutefois, le *tampon* utilisé va modifier cette résistance mécanique. Avec le système actuel (environ 40cm de tube à 1mm de diamètre intérieur à l'apport, + le tube d'amenée dans le pinceau contre environ 80cm de tube à 1mm de diamètre intérieur à l'extraction, + le tube d'extraction dans le pinceau), la nature du *tampon* joue un faible rôle si ce n'est dans l'étanchéité du système. Avec des tuyaux plus courts ou de diamètre légèrement supérieur, il se pourrait que son rôle soit bien plus important.

Facilité à régler le circuit d'électrolyte :

- 1- Eponge microporeuse (quelques secondes).
- 2- Coton toile bouilli ou non (quelques dizaines de secondes).
- 3- Eponge cellulosique (2-3 minutes).
- 4- Eponge latex (2-3+ minutes).
- 5- Coton ouate (3+ minutes).
- 6- Eponge naturelle levantine (3+ minutes).

Qualité du renouvellement de l'électrolyte dans le tampon :

- 1- Eponge naturelle levantine (excellent).
- 2- Coton ouate + Coton toile bouilli + Eponge latex (bon).
- 3- Eponge cellulosique + Eponge microporeuse (bon).
- 4- Coton toile non bouilli (médiocre).

3.3.7. Test de résistivité des matériaux tampons

Avant qu'il n'ait été question de réaliser à St-Maurice des tracés voltammétriques pour déterminer la capacité des matériaux à permettre une réaction de réduction des sulfures d'argent, deux autres tests ont été menés. Le premier consiste à mesurer l'augmentation de la résistivité occasionnée par chaque matériau sur un système à deux *électrodes*.

Nous avons utilisé des *électrodes* de cuivre dans une solution de sesqui-carbonate de sodium à 1% en masse pour ce test, n'ayant pas d'*électrodes* de platine à disposition. Après de nombreux essais

infructueux, nous sommes parvenus à mesurer de manière reproductible la résistivité imposée par les matériaux tampons. Le principe est de se servir d'*électrodes* faites de deux fils de cuivre de 1.5mm Ø pour 65mm de longueur, chacune reliée par une pince crocodile à un multimètre (Gossen Metrawatt Metra Hit One Plus), l'une sur le port terre, l'autre sur le port ohm. Les *électrodes* sont maintenues à égale distance l'une de l'autre (18mm) au court des différents tests. La différence de potentiel mesurée entre les *électrodes* de cuivre pourtant identiques est d'abord neutralisée dans un bain d'*électrolyte* jusqu'à ce qu'elle atteigne les environs de 1 mV et moins. Celles-ci sont ensuite plantées à une même profondeur (5mm) dans chacun des échantillons de 20x10x10mm. Chaque échantillon est imbibé à l'aide d'une pipette de la même quantité d'*électrolyte* (1mL). Puis le tout est recouvert d'une cloche en pyrex : un grand bécher a été utilisé, son bec permettant le passage des fils mais étant isolé par le biais d'une bourre de coton ouate pour éviter toute évaporation (fig. 31).

La résistivité est d'abord mesurée entre les deux *électrodes* stabilisées dans un bocal d'*électrolyte* sur 60 minutes, les mesures étant relevées à intervalles de 15 minutes (ci-dessous, ce test est qualifié de « blanc »). Pour chaque matériau, la stabilité de la différence de potentiel entre les *électrodes* est vérifiée dans un premier temps, avant de mesurer la résistivité (tableau 2).

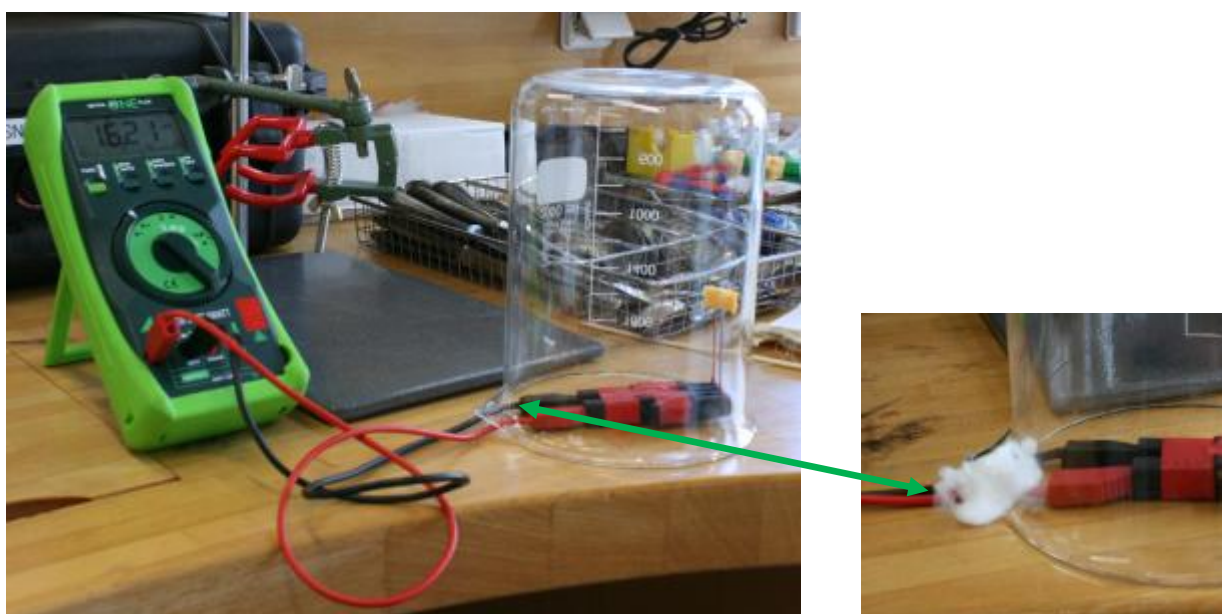


Figure 31 : l'installation pour mesurer la résistivité, avec à droite l'usage de coton ouate pour éviter l'évaporation de l'*électrolyte*.

Test	Lancement	15 minutes	30 minutes	45 minutes	60 minutes
<i>Blanc</i>	Non mesuré	64 kOhm	58.2 kOhm	62.2 kOhm	64.7 kOhm
<i>Eponge cellulosique</i>	103.7 kOhm	207 kOhm	1039 kOhm**	252.7 kOhm	264 kOhm
<i>Coton toile</i>	430 kOhm	616 kOhm	741 kOhm	754 kOhm	744 kOhm
<i>Coton ouate</i>	165.9 kOhm	478 kOhm	472 kOhm	499 kOhm	973 kOhm***
<i>Eponge lévantine</i>	4450 kOhm	1237 kOhm	728 kOhm	608 kOhm	590 kOhm
<i>Eponge microporeuse</i>	127.2 kOhm	242.3 kOhm	275.8 kOhm	407 kOhm*	284 kOhm
<i>Latex</i>	-	-	-	-	-

Tableau 2 : mesures des résistivités apportées par les matériaux tampons dans le temps et sous cloche.

*l'augmentation de la résistance est due au renouvellement de l'air sous la cloche et à l'évaporation de l'électrolyte. Après avoir bouché l'espace laissé ouvert par le bec du bécher utilisé comme cloche avec du coton ouate, la résistivité diminue progressivement.

**valeur faussée à cause des vibrations du minuteur utilisé.

***valeur apparemment faussée, raison non identifiée.

Si l'on ne considère que les résultats les plus stables (constants par rapport aux mesures précédentes ou au pire les résultats à la 60^e minute), en les comparant à la résistivité obtenue par rapport au blanc à 60 minutes, on obtient les différences de résistivité suivantes :

Eponge cellulosique : +199.3kOhm, soit une résistivité presque quadruplée.

Coton toile : +679.3kOhm, soit une résistivité multipliée par 11.

Coton ouate : +413.3kOhm, soit une résistivité multipliée par 8.

Eponge naturelle lévantine : +525.3kOhm, soit une résistivité multipliée par 9.

Eponge microporeuse : +219.3kOhm, soit une résistivité presque quadruplée.

Eponge latex : aucun résultat, le matériau n'absorbant que marginalement en surface.

Dans l'ordre, on obtient ceci : l'éponge cellulosique est le matériau le plus indiqué, suivi de près par l'éponge microporeuse, puis le coton ouate, l'éponge naturelle, la toile de coton (trop dense) et enfin le latex, qui ne fournit pas de résultat du fait des conditions de ce test. Aucun matériau n'est bouilli ici sauf la toile de coton : c'est durant ce test que l'idée de bouillir les matériaux est venue, après avoir observé le comportement de l'*électrolyte* versé sur la toile de coton. La solution ne pénétrait pas mais formait une goutte se maintenant plusieurs minutes avant d'être intégrée par un matériau pourtant censé être très absorbant, d'où le fait de l'avoir bouillie ensuite.

3.3.8. Test de mise en solution d'ions par les matériaux tampons (traitement)

Ce test est tributaire du précédent, résistivité et conductivité étant liées dans la réalisation d'un contact électrique. On considère que les matériaux sont plus ou moins capables de mettre en solution des ions qui pourraient modifier les capacités conductrices de celui-ci, voire perturber le déroulement du traitement. Une des pistes nous ayant conduit à mener ce test était que lors des tests préliminaires, le potentiel mesuré sur le multimètre en cours de réaction pouvait varier. Une explication plausible était justement la mise en solution d'ions par des matériaux dont certains avaient déjà été utilisés (les éponges microporeuse et latex).

Ce test consiste à mesurer la conductibilité d'une solution dans laquelle trempe un échantillon de matériau tampon (tous ayant des dimensions de 20x10x10mm environ), à intervalles régulières. Une série de tests est effectuée avec des matériaux non-bouillis et une seconde avec des matériaux bouillis. On s'attend à voir moins augmenter la conductibilité dans le second cas. Voir annexe III.a. pour le protocole exact.

Les résultats sont assez parlants. Dans le tableau (3) ci-dessous, figurent les différences de conductibilité mesurées par intervalles de 5 minutes jusqu'à 15 minutes, pour chaque matériau. La première colonne avec les échantillons non-bouillis, la seconde avec ceux bouillis :

Matériau	Non-bouillis (5/10/15 m.)	Bouillis (5/10/15 m.)
Eponge cellulosique	+0.80/+0.90/+0.94	+0.01/+0.01/+0.06
Coton toile	+0.10/+0.25/+0.23	+0.03/+0.04/+0.09
Coton ouate	+0.00/+0.01/+0.08	+0.03/+0.05/+0.07
Eponge naturelle levantine	+0.63/+0.69/+0.77	+0.01/+0.04/+0.08
Eponge microporeuse	+0.14/+0.14/+0.25	+0.02/+0.07/+0.08
Eponge latex	+0.03/+0.12/+0.14	+0.09/+0.16/+0.16

Tableau 3 : différences de conductibilité (par rapport à une norme proche de 12.4mS/cm) par mise en solution d'ions des matériaux dans un volume de 50mL de nitrate de sodium tamponné à 1% en masse.

La conductibilité dans le NaNO_3 à 1% était d'environ 12.40mS/cm^2 lors des tests. A noter que le volume de solution utilisé correspond à peu près à une quantité 4 fois supérieure au volume maximum d'*électrolyte* pouvant se trouver dans le réservoir de l'embout et dans le *tampon* (qui est d'environ $12'000\text{mm}^3$ au maximum pour l'embout à tampon massif, soit 12mL).

Par conséquent, tous les *tampons* utilisés mettent des ions en solution dans l'*électrolyte*. Tous sauf le latex et le coton ouate semblent être affectés par le fait d'avoir préalablement été bouillis. En fait ce sont les matériaux les plus poreux qui sont le plus affectés par ce traitement. Plus poreux, ils sont aussi à priori davantage porteurs d'impuretés. Tous avec le temps mettent davantage d'ions en solution. L'augmentation de la conductibilité reste minime (de 0.7% à 7.8% pour les non-bouillis et de 0.5 à 1.3% pour les bouillis), sauf pour les éponges cellulosique ou naturelle si l'on tient compte de l'augmentation de la concentration dans un volume de liquide moindre tel que dans le cas de l'embout.

Bouillir les matériaux avant utilisation semble être préférable pour les éponges cellulosiques, microporeuses et la toile de coton. Après les avoir mis en forme pour ce qui est de l'éponge microporeuse au moins. Pour les autres, cela devrait peu changer que cela soit fait avant ou après la mise en forme. Les éponges naturelles telles qu'utilisées pour le bain ou dans les arts céramiques étant essentiellement constituées de spongine – une protéine – il faudrait éviter de les bouillir. Peut-être les chauffer à une température de 40°C sur l'exemple de la laine, pour éviter une décomposition des chaînes protéiniques et conserver leur élasticité. En cuisant à l'eau bouillante un fragment d'éponge, nous avons observé qu'il ne reprenait plus sa forme d'origine lorsque soumis à une pression... Le coton ouate et l'éponge latex ne semblent rien gagner à être bouillis par contre. On notera enfin que les matériaux qui mettaient le plus d'ions en solution avant d'être bouillis font ensuite partie du peloton des matériaux qui mettent le moins d'ions en solution après avoir été bouillis...

3.3.9. Tests d'efficacité des tampons par voltammétrie linéaire (traitement)

Après avoir mesuré la résistivité qu'apportent les matériaux tampons au système ainsi que leur influence sur la conductibilité de l'*électrolyte*, il faut encore pouvoir déterminer leur efficacité dans des conditions proches de celles d'un traitement d'objet en argent terni. L'utilisation d'un *potentiostat* permet à ce propos d'évaluer l'évolution du potentiel de corrosion dans le temps et d'observer les pics de la réaction de réduction à la *cathode* (fig.32). En comparant les pics de réduction entre un test à blanc sans matériau tampon intermédiaire – entre l'*ET* et la goutte d'*électrolyte* dans laquelle sont plongées les *ER* et *CE* – par rapport au même test avec chaque matériau faisant office d'intermédiaire entre l'*ET* d'un côté et les *ER* et *CE* de l'autre, on peut ainsi évaluer l'influence des matériaux sur la réduction cathodique.

Les tests suivants ont été menés par Christian Degriigny (enseignant chercheur HE-Arc CR), Romain Jeanneret et moi-même à l'Abbaye de St-Maurice en utilisant un *potentiostat OrigaStat E200*,

une *contre-électrode* de platine et une *électrode de référence* Ag-Ag/Cl lors d'*électrolyses* ponctuelles en statique grâce à une solution tamponnée de NaNO_3 à 1% en masse. Des *tampons* trapézoïdaux ont été tout spécialement réalisés pour la peine, afin d'accueillir l'extrémité de l'*ER* et le liquide (fig.33). L'*ET* était une pèle à tarte plaquée argent passablement ternie (fig.33).

Si sur un tracé voltammétrique le pic de réduction du sulfure d'argent est retardé par rapport au test à blanc, cela indique que le *tampon* rend la réduction plus difficile et potentiellement moins efficace.

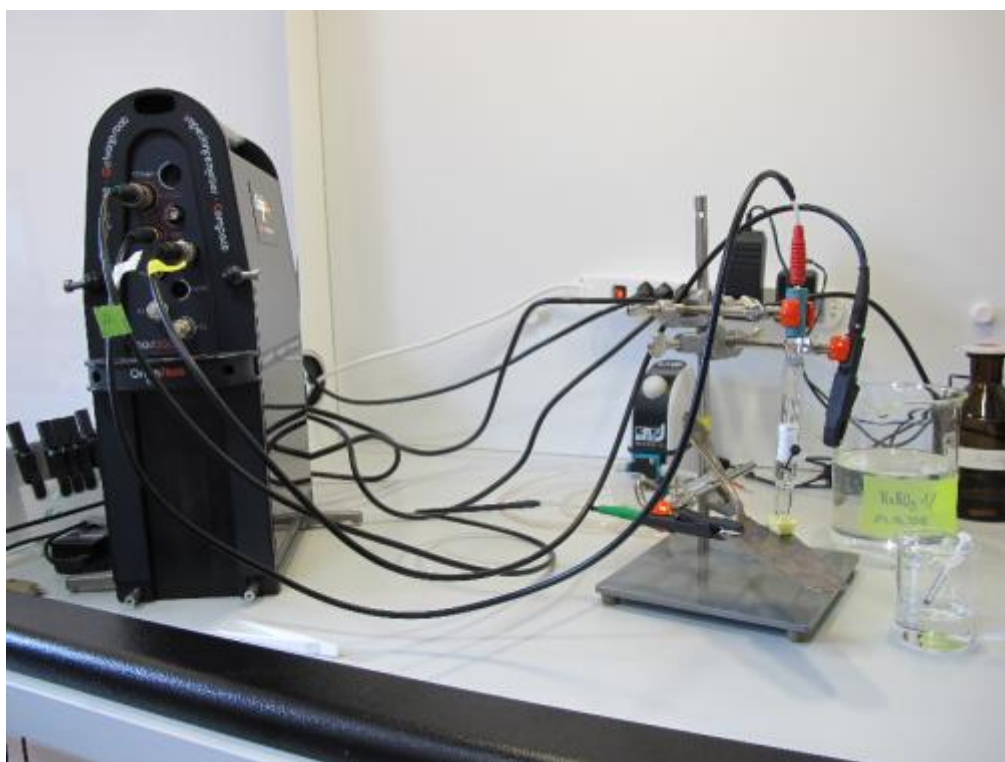


Figure 32 : l'installation avec *potentiostat* pour la réalisation des *voltammétries*.

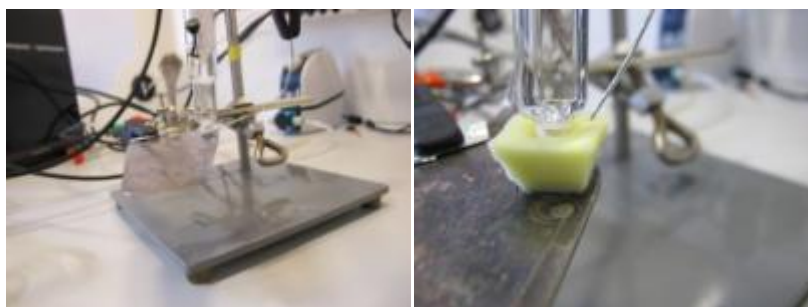


Figure 33 : à gauche le montage pour le test à blanc, à droite le test avec l'éponge microporeuse.

L'étude des tracés voltammétriques (fig.34 à 37) révèle que ceux de l'éponge cellulosique et de l'éponge naturelle sont les plus proches du test à blanc, donc les plus efficaces. Le coton ouate vient en deuxième position, puis la toile de coton (très dense) et enfin l'éponge microporeuse. L'éponge en latex n'a pas donné de résultats, le *tampon* trapézoïdal ne pouvant être imbibé d'*électrolyte*. Voir les notes en annexe IV.

On peut logiquement établir une corrélation entre la porosité des matériaux et l'efficacité du traitement telle qu'observée sur les tracés voltammétriques. Plus un matériau est poreux, plus il facilite la réaction. Mais cela présente un inconvénient : plus un matériau est poreux, plus il est susceptible de laisser l'*électrolyte* s'épancher, ce que l'on cherche à éviter.

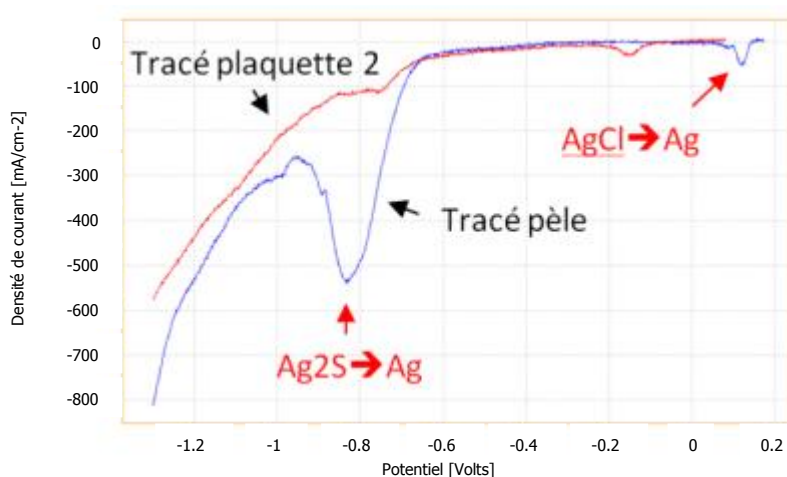


Figure 34 : la réduction de l' Ag_2S par procédé électrolytique, test à blanc (sans *tampon*)⁵⁰.

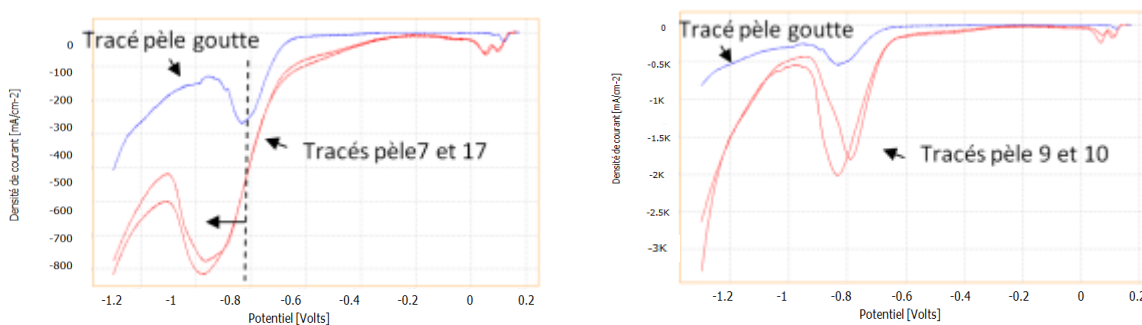


Figure 35 : en rouge, à gauche, les tracés voltammétriques de l'éponge microporeuse dont le pic de réduction accuse un important retard, à droite ceux de l'éponge naturelle.

⁵⁰ Le « Tracé Plaquelette » correspond à un test sur un coupon d'argent faiblement terni, produisant un pic de réduction bien moins visible que celui de la pèle à tarte.

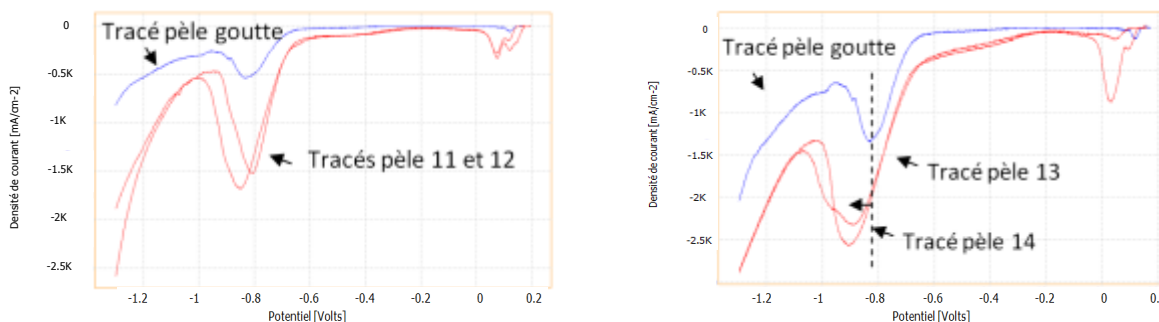


Figure 36 : en rouge, à gauche, les tracés voltammétriques de l'éponge cellulosique, à droite ceux de la toile de coton non bouillie, dont le pic de réduction accuse un léger retard.

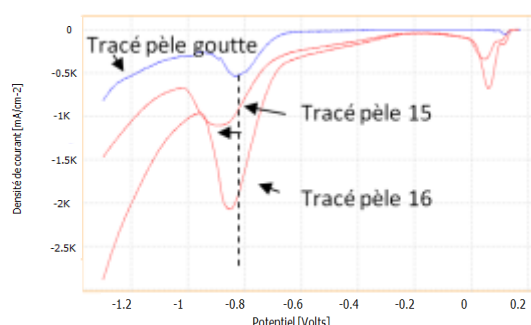


Figure 37 : en rouge, les tracés voltammétriques du coton ouate.

3.4. Résultats

A notre grande surprise, la saturation des *tampons* ne semble pas poser problème, du moins à l'échelle macroscopique. Si une salissure est observable sur le *tampon*, il est souvent possible de la laver rapidement. Lors des tests qui ont suivi, nous avons remarqué que certaines zones au ternissement bleu étaient plus difficiles à nettoyer.

Les différents tests permettent de différencier les *tampons*, tel que le montre le tableau 4 (voir aussi l'annexe IV pour des commentaires complets sur le comportement de chaque matériau et les notes résultantes). L'éponge microporeuse arrive en tête, suivie de l'éponge cellulosique (dont les différences locales de porosité peuvent toutefois poser problème) puis la toile de coton. L'éponge naturelle n'est pas mauvaise mais sa capacité à rayer tendrait à l'éliminer de ce choix. Peut-être qu'une éponge de porosité plus fine encore comme les « oreilles d'éléphant⁵¹ » permettrait d'améliorer ses capacités. Certains matériaux gagnent à être bouillis avant d'être utilisés pour la première fois comme *tampons*, en particulier la toile de coton et l'éponge cellulosique. L'éponge naturelle en

⁵¹ Oreilles d'éléphant de son nom commun, Porifera de l'espèce *Spongia lamella* pour son nom scientifique. Doris FFEISSM [en ligne].

revanche ne supporte pas un tel traitement du fait qu'elle est constituée d'un réseau de fibres protéiniques (tout comme la laine, éviter donc de la chauffer à plus de 40°C). Riche en impuretés, son score pourrait être sensiblement amélioré si un moyen de l'en purger était trouvé.

Matériaux		Coeff. Divis.	Cellulo.	Coton toile	Coton ouate	Lévánt.	Micropor.	Latex
Catégories	Critères							
Physique	Durabilité	X2	3	3	1	4	4	4
	Ergonomie	X1	3	3	2	3	3	1
	Dispo.	X1	4	3	4	2	3	2
	Conception	X0.5	2	2	4	2	4	2
	Sous-total	/4.5	2.88	2.88	2.22	3.11	3.55	2.66
Efficacité	Abrasion	X2	4	4	4	2	3	4
	Traitement	X2	4	3	3	4	3	1
	Résistivité	X0.5	4	2	3	2	4	0
	Sous-total	/4.5	4	3.33	3.44	2.88	3.11	2.22
Electrolyte	Epanch.	X2	2	3	3	3	4	3
	Circulation	X1	3	4	2	3	4	3
	Saturation	X1	4	3	4	4	3	4
	Sous-total	/4	2.75	3.25	3	3.25	3.75	3.25
TOTAL		/3	3.21	3.15	2.89	3.08	3.47	2.71

Tableau 4 : notes attribuées aux matériaux tampons.

A noter que les matériaux n'ont tous été bouillis que pour la réalisation des tracés voltammétriques qui qualifient en grande partie le critère **traitement**, ainsi que le test de renouvellement de l'*électrolyte*, qui qualifie en grande partie le critère **circulation**. Les effets d'un tel traitement sont d'aucune ou de moindre importance pour la plupart des tests, hormis celui de résistivité. Mais il s'agit d'un test comparatif. La toile de coton a tout de même été bouillie pour ce test. Quant à l'éponge naturelle qui y a aussi un score bas, nous avons vu par la suite qu'elle ne supportait de toute manière pas d'être bouillie.

D'autres matériaux enfin pourraient être envisagés, comme les éponges microporeuses en nylon et polyester disponibles en grande surface, les chiffons de nettoyage en PVA⁵², les pattes à vaisselle et linges éponges en viscose de bambou, etc. Il faudrait alors se reporter aux protocoles des tests disponibles en annexe pour les comparer aux présents matériaux.

Synthèse

Lorsque l'*électrolyse* au pinceau est apparue dans la littérature spécialisée en conservation-restauration, il était question d'un système sans renouvellement d'*électrolyte* et sans *ER* permettant de contrôler pleinement la réduction des produits de corrosion. L'importance de ces deux derniers aspects a depuis été mise en évidence. Du renouvellement (ou non) de l'*électrolyte* dépendait en grande partie la saturation du *tampon* de feutre qui était utilisé alors. C'est ce qui a probablement poussé Arie Pappot à réaliser un prototype de pinceau bénéficiant d'un renouvellement d'*électrolyte* et s'affranchissant du système d'un *tampon* en matière absorbante. Quand en février 2012 il nous a présenté son prototype à l'Abbaye de St-Maurice, des améliorations devaient encore être apportées pour éviter l'épanchement de l'*électrolyte*. Au risque de faire un pas en arrière, j'ai proposé d'orienter la conception d'embouts pour le pinceau en récupérant l'idée d'un matériau tampon. Partant de l'idée que l'on pouvait peut-être assurer le renouvellement de l'*électrolyte* dans le *tampon* lui-même, la saturation ne serait alors plus un problème et on pourrait bénéficier des propriétés absorbantes d'un tel matériau pour limiter l'épanchement. Un autre avantage était qu'un tel dispositif serait certainement moins cher et techniquement moins compliqué, correspondant davantage à ce qui pouvait être réalisé dans le cadre d'un travail de bachelor de deux mois et demi. Le choix des matériaux s'est quant à lui porté sur ce qui était disponible dans les grandes surfaces et commerces locaux, de même que ce que l'on pouvait commander chez les entreprises spécialisées dans les fournitures et produits de conservation-restauration.

L'expérience montre que le mariage d'un *tampon* efficace répondant au cahier des charges et d'un bon *circuit électrolytique* offre de nouvelles perspectives. L'éponge microporeuse est de tous les matériaux testés le plus prometteur. Elle limite la pénétration d'air dans le système par l'embout. Elle ralentit mieux que tout autre matériau l'épanchement avec un bon équilibre du circuit. Si l'embout nécessite l'accès à un tour mécanique, le *tampon* est en revanche très facile à concevoir tant que le matériau est sec. Il est résistant, ne semble pas trop se saturer et peut de toute manière être nettoyé dans un bécher d'*électrolyte* propre au besoin. Il est facile de préparer un jeu de plusieurs embouts identiques, à changer en cours de traitement. Démontez puis remontez l'embout du pinceau ne prend que deux minutes. Enfin l'éponge microporeuse peut être taillée en différentes formes pour s'adapter

⁵² Rotelli.ch, 2012 [en ligne].

aux reliefs de l'objet (bien que les formes trop pointues tendent à se plier par la pression exercée lors des traitements).

En revanche, si le pinceau peut être tenu en main, il ne peut généralement guère être incliné de plus de 60°, sous peine de voir l'*électrolyte* ne plus être renouvelé dans le *tampon*. Cela implique que les objets traités doivent être changés de position en cours de traitement, selon les zones que l'on cherche à nettoyer. Une *surpression* plus grande serait une solution, mais il faudrait pouvoir la régler avec une pédale, ce qui est possible avec certaines pompes à membrane (KNF Lab SIMDOS 10 RC par exemple), afin de ne pas provoquer d'épanchement lorsque le pinceau est à nouveau manipulé dans une position plus droite où l'on a besoin de moins de pression.

L'éponge cellulosique et la toile de coton (préalablement bouillie) donnent des résultats satisfaisants. L'éponge cellulosique pêche par la difficulté à lui donner une forme particulière à cause de son caractère mou ainsi que le manque d'uniformité de sa porosité de surcroît très ouverte. Mettre la main sur une éponge cellulosique plus dense, à porosité plus fine, pourrait être intéressant par contre, si tant est qu'un tel produit existe. La toile de coton bouillie offre un bon comportement de manière générale, mais il est plus délicat de lui trouver une forme acceptable en façonnant le *tampon*. Cela n'est peut-être qu'une question de pratiques et de standards par contre. Ses gros défauts sont la rigidité du *tampon* tel qu'il a été réalisé et le manque de porosité de celui-ci à cause de sa trop forte compression, ainsi que sa tendance à s'effiloche. Une couture en zigzag pourrait limiter cet aspect, mais devrait être réalisée avec des points très courts, le plus proche possible des bordures de la bande constituant le *tampon* avant de l'enrouler, ce qui est très délicat à réaliser.

Le coton ouate est trop fragile et ne tient pas suffisamment bien dans l'embout pour être utilisé en cas réel. S'il était possible de remédier à ces inconvénients, ses autres propriétés seraient intéressantes par contre. L'éponge naturelle est plutôt bonne, mais sa tendance à rayer la disqualifie. S'il était possible de la débarrasser de ses impuretés, peut-être pourrait-elle être reconsidérée. Enfin l'éponge latex : elle a été choisie par curiosité et les tests préliminaires ont montré qu'il était étonnamment possible de réaliser une réduction avec. La nature des tests de résistivité et des *voltammétries* la disqualifient par contre. Pourtant, lorsqu'elle est utilisée dans le pinceau sur un objet en argent terni, il est possible en exerçant une légère pression contre l'objet avec le *tampon* de relâcher un filet d'*électrolyte* pour établir le contact, procéder à une réduction puis relâcher la pression pour aspirer le filet. Cela reste un mauvais *tampon*, mais au lieu d'utiliser une éponge, il pourrait être envisagé de créer un bouchon en silicone ou latex (ou autre matériau non abrasif) percé de multiples trous en son centre ou profilé de rainures sur son pourtour, comme suggéré par Thomas Sidler. Une telle solution nécessiterait toutefois la collaboration de la section d'ingénierie de la HE-arc ou de l'EPFL.

Gérer l'ensemble du traitement, entre le *potentiostat*, la manipulation du pinceau et la gestion du *circuit électrolytique* peut être laborieux si l'on est seul. Ce sont aussi des éléments à améliorer à l'avenir. L'utilisation d'un *circuit d'électrolyte* ouvert fonctionnant avec deux pompes à membrane dont

l'une de type RC à pédale est une solution envisagée par Romain Jeanneret. Cela permettrait de ne pas avoir à mobiliser une main supplémentaire lorsque le *tampon* menace de goutter à cause d'une *surpression* dans le système. Un support pour poser le pinceau pourrait être conçu aussi. Enfin d'autres types d'embouts pourraient être réalisés et testés pour pouvoir à terme disposer d'une palette d'embouts plus ou moins adaptés en fonction des situations (grandes surfaces, gravures, angles aigus, détails, etc.). Mais peut-être que la seule mise en forme de différents *tampons* suffirait pour répondre à ce besoin... Enfin, le caractère cassant d'une *ER* en carbone est aussi un problème (particulièrement le carbone vitreux pourtant électrochimiquement plus stable).

Conclusion générale

Les tests qui ont été menés avec le pinceau électrolytique ont rapidement éliminé la plupart des concepts d'embouts et désigné celui à tampon massif comme le plus prometteur. Les concepts écartés ne sont pas forcément inapplicables mais nécessitaient des améliorations trop gourmandes en temps ou moyens dans le contexte de ce travail, sans pour autant garantir un quelconque succès.

Les différents matériaux qui ont ensuite été testés pour réaliser le *tampon* lui-même ont tous montré une capacité à réduire les sulfures d'argent et à limiter l'épanchement d'*électrolyte*. A des degrés divers toutefois. Le plus pratique est sans conteste l'éponge microporeuse faite de mélamine formaldéhyde, suffisamment dure lorsqu'elle est sèche pour être aisément mise en forme. Et douce lorsqu'elle est humide pour ne pas rayer la surface d'un objet en argent. Elle limite de plus la pénétration de l'oxygène dans le circuit électrolytique, qui tend à provoquer des bulles pouvant interrompre le contact électrique. Des matériaux plus poreux comme le coton ouate, l'éponge cellulosique ou l'éponge naturelle font par contre courir ce risque.

Dans l'ensemble, les seuls matériaux à être écartés catégoriquement sont la ouate de coton, physiquement trop instable et le latex qui pourrait toutefois être utilisé pour mettre au point un concept d'embout différent, sans matériau absorbant (tel qu'un bouchon rainuré ou percé de nombreux trous de moins d'un millimètre de diamètre). L'éponge naturelle pourrait être un matériau efficace mais pose trop de problèmes quant aux impuretés qu'elle contient et qui peuvent rayer la surface de l'objet traité. Sa structure protéinique la rend fragile aux traitements par chaleur et son caractère fibreux empêche de la débarrasser de ses impuretés par voie mécanique. L'éponge cellulosique est plutôt efficace mais ne promet guère d'amélioration à moins de trouver un matériau de même composition mais de porosité plus fine et régulière. Quant à la toile de coton – qui donne de relativement bons résultats aussi –, elle est difficile à mettre en forme et d'une consistance trop dense ensuite, ce qui ralentit le renouvellement de l'*électrolyte* et augmente le temps nécessaire à la réduction des sulfures d'argent.

La mélamine formaldéhyde n'est peut-être pas loin du matériau idéal, mais n'est pas forcément le seul qui soit efficace, absorbant sous sa forme microporeuse et non-abrasif une fois humidifié. Des recherches plus approfondies sur ce type de matériaux pourrait – qui sait – aboutir à des résultats plus prometteurs encore.

Enfin, en fonction de la surface de l'objet à traiter, nous avons remarqué que la réduction était plus ou moins facilitée. Une surface lisse ternie naturellement ne pose pas de problème. Une surface gravée, ciselée ou emboutie est un peu plus longue à traiter. Dans les zones densément gravées, la réduction nécessite de s'attarder plusieurs minutes au même endroit et n'est pas pour autant totale. Dans une telle situation, le potentiel imposé doit être augmenté pour accélérer la

réaction. Mais alors on court le risque d'atteindre la limite au-delà de laquelle se manifeste le bullage d'hydrogène que l'on cherche à éviter. La nature du matériau utilisé comme *tampon* ainsi que son épaisseur est importante dans un tel cas : elle va influencer la rapidité du traitement selon la distance et la résistivité qu'il impose et qui peut compliquer le contact électrique entre les *électrodes* et l'objet traité. Par conséquent, une autre amélioration à apporter au *tampon* serait de trouver et tester un matériau – ou une mise en forme – réduisant au minimum la résistivité imposée au système, sans pour autant diminuer les autres qualités de la solution que représente l'actuelle mélamine formaldéhyde.

Sources

- Aldaz, España et al., 1986 : Aldaz A., España T et al. « A simple tool for the electrolytic restoration of archaeological metallic objects with localized corrosion. » In: *Studies in Conservation*. N°31, ICC, London, 1986, pp. 175-176.
- Bertholon, 2008 [non publié]: Bertholon, Régis. *Fiche information: potentiel électrochimique*. Paris, 2008 [non publié].
- Bertholon, montage [non publié]: Bertholon, Régis. *Fiche pratique : montage électrolytique*. Paris, date inconnue [non publié].
- Bertholon, nettoyage [non publié]: Bertholon, Régis. *Fiche pratique: argent – nettoyage électrolytique*. Paris, date inconnue [non publié].
- Costa, 2001 : Costa, Virginia. « The deterioration of silver alloys and some aspects of their conservation. » In: Woodcock, Sally (ed.). *Reviews in conservation*. N°2. IIC, London, 2001, pp.18-34.
- Deffner&Johann, 2012 [en ligne]: Deffner&Johann, Fachgrosshandel für Restaurierungsbedarf [en ligne]. <http://www.deffner-johann.de>, consulté le 26.06.2012.
- Degrigny, 2009 : Degrigny, Christian. « Les techniques électrochimiques en conservation-restauration. Du transfert de compétence au développement de nouveaux procédés. » In : *L'actualité chimique*. Février-mars 2009. N°327-328. Société française de chimie, Paris, 2009.
- Degrigny, 2010 : Degrigny, Christian. « Use of electrochemical techniques for the conservation of metal artifacts: a review. » In: *Journal of Solid State Electrochemistry*. Vol.14, n°3, Springer, 2010, pp.353-361.
- Degrigny, cours 2009 [non publié]: Degrigny, Christian. *C1 : Introduction à l'utilisation des techniques électrochimiques en conservation-restauration*. Cours 1^e Master, He-Arc, La Chaux-de-Fonds, 2009 [non publié].
- Degrigny, Wery et al., 1996 : Degrigny C., Wery M. et al. « Altération et nettoyage de pièces en argent doré. » In : *Studies in conservation*. Vol. 41, 1996, pp.170-178.
- Degrigny et Witschard, 2006 : Degrigny, C. and Witschard, D., « La châsse des enfants de Saint Sigismond de l'Abbaye de Saint-Maurice: traitements électrochimiques des reliefs en argent en cours de restauration ». In: Anheuser K. and Werner C (éd.). *Medieval reliquary shrines and precious metalwork – Proceedings of a conference at the Musée d'Art et d'Histoire*. Geneva, 12-15 September 2001. Archetype publications, 2006, pp.9-16.
- Doménech-Carbós, Costa, Doménech-Carbó, A. et M.T., Costa, V. *Electrochemical Methods in*

- 2009 : *Archaeometry, Conservation and Restoration*. Springer, Heidelberg, 2009.
- Doris FFESSM [en ligne] : Doris FFESSM, Biologie et plongée, faune et flore sous-marines et dulcicoles [en ligne]. http://doris.ffessm.fr/fiche2.asp?fiche_numero=1999, consulté le 09.06.2012.
- Drayman-Weisser, 2000 : Drayman-Weisser, Terry (éd.). *Gilded Metals. History, Technology and Conservation*. Archetype Publications, London, 2000.
- Hughes and Rowe, 1991 : Hughes, Richard and Rowe Michael. *The Colouring, Bronzing and Patination of Metals. A manual for the fine metalworker and sculptor*. Watson-Guptill Publications, New York, 1991.
- Lacoudre [non publié]: Lacoudre, Noël. *Fiche pratique : électrodes de référence*. Date inconnue [non publié].
- Le Grand Robert, 2012 [en ligne]: Le Grand Robert. *Tampon*. <http://gr.bvdep.com/gr.asp>, consulté le 26.06.2012.
- Mer et littoral, 2012 [en ligne] : Mer et littoral, les porifères [en ligne]. <http://www.mer-littoral.org/02/poriferes-3.php>, consulté le 11 juin 2012.
- Meyer, 2012 [en ligne] : Meyer, C. (ed. sc.). *Dictionnaire des sciences animales, spongine*. Cirad, Montpellier [en ligne]. <http://dico-sciences-animales.cirad.fr>, consulté le 11 juin 2012.
- Miomandre, 2011 : Miomandre, Fabien et al. *Electrochimie. Des concepts aux applications*. 2^e édition. Dunod, Paris, 2011.
- Morel et Degriigny, 1993 : Morel O. et Degriigny C. « Traitement de restauration de quelques pièces de la collection des cuivres ». In : Chauvel A. et Roire J. (dir.). *Science et technologie de la conservation et de la restauration des œuvres d'art et du patrimoine*. N°3, Puteaux, 1993.
- Oddy, 2000 : Oddy, Andrew. « A History of Gilding with Particular Reference to Statuary. » In: Drayman-Weisser, Terry. *Gilded Metals. History, Technology and Conservation*. Archetype Publications, London, 2000, pp.1-19.
- Pappot, 2012 [entretien] : Pappot, Arie. Entretien et présentation d'un prototype de pinceau électrolytique à l'Abbaye de St-Maurice d'Agaune, en février 2012 [entretien].
- Rotelli.ch, 2012 [en ligne] : Rotelli SA, Carouge [en ligne]. <http://www.rotelli.ch/pdf/12-materieux-de-nettoyage.pdf>, consulté le 17.07.2012.
- Superkimy, l'éponge magique, 2012 [en ligne] : Superkimy, l'éponge magique. Union des Industries Chimiques, Fondation Internationale de la Maison de la Chimie. [en ligne].

ligne] :	http://www.superkimy.com/pdf/fiche13.pdf , consulté le 11 juin 2012.
SUVA, 2012 [en ligne]	<i>Valeurs limites d'exposition au travail 2012</i> . SUVA, Lucerne, 2012. [en ligne]. http://www.sapros.ch/images/supplier/220/pdf/01903_f.pdf , consulté le 29.09.2012.
TJA, 2009-2010 [non publié] :	Jacot, Thierry. <i>Support de cours sur les tests d'Oddy</i> . La Chaux-de-Fonds, 2009-2010 [non publié].
Volfovsky, 2001 :	Volvosky, Claude (dir.). <i>La conservation des métaux</i> . CNRS Editions, Paris, 2001.
Wikipédia, solution tampon, 2012 [en ligne] :	Wikipédia, l'encyclopédie libre. <i>Solution tampon</i> [en ligne]. http://fr.wikipedia.org/wiki/Solution_tampon , consulté le 30.09.2012.
Wolfe, Blanchard, Degrigny, 2010 :	Wolfe J., Blanchard M. and Degrigny C. « Localized electrochemical cleaning of two 17 th c. gilt silver decorative objects. » In: <i>Metal 2010. Interim meeting of the ICOM-CC Metal working group</i> . Charleston, 2010 [poster].

Glossaire

A l'abandon :	se dit d'une différence de potentiel entre deux <i>électrodes</i> , sans que celles-ci soient soumises à un « surpotentiel » ⁵³ (ou tension extérieure, telle que produite par un générateur de tension ou <i>potentiostat</i>). Voir <i>potentiel d'abandon</i> .
Anode :	en électrochimie, désigne le pôle – positif – où se produit la réaction d'oxydation. Dans le cas d'un nettoyage électrolytique, on choisit de préférence une <i>anode</i> inerte plutôt que sacrificielle ⁵⁴ .
Anode sacrificielle :	se dit du matériau utilisé à l' <i>anode</i> lorsqu'il est sensible à l'oxydation et se dégrade en faveur du matériau à la <i>cathode</i> lors de la réaction électrochimique.
Cathode :	en électrochimie, désigne le pôle – négatif – où se produit la réaction de réduction ⁵⁵ .
CE :	<i>contre-électrode</i> .

⁵³ Miomandre, 2011, p.62.

⁵⁴ Ibidem, p.28, 241.

⁵⁵ Ibidem, p.28.

Circuit d'électrolyte :	désigne la circulation de l' <i>électrolyte</i> d'une source (un récipient d'apport) à une destination (un récipient d'extraction) en passant par le réservoir du pinceau électrolytique. Récipients d'apport et de drain peuvent soit être distincts (<i>circuit ouvert</i>), soit se confondre (<i>circuit fermé</i>).
Circuit fermé :	dans le présent travail, désigne un <i>circuit d'électrolyte</i> dont l' <i>électrolyte</i> partant vers le pinceau provient du même récipient que celui vers lequel il est expulsé. Il forme ainsi une boucle, d'où l'expression <i>circuit fermé</i> . L' <i>électrolyte</i> n'est donc pas renouvelé.
Circuit ouvert :	dans le présent travail, désigne un <i>circuit d'électrolyte</i> dont les récipients d'apport et d'extraction sont distincts, ne formant pas une boucle. L' <i>électrolyte</i> est donc renouvelé.
Conductimètre :	appareil servant à mesurer la « conductance-G » d'une solution exprimée en siemens (S), soit l'inverse de la résistance (R). Liée à la conductibilité (notée sigma minuscule), qui est l'inverse de la résistivité ⁵⁶ .
Contre-électrode :	conducteur électronique utilisé lors d'une <i>électrolyse</i> contrôlée – où la tension est forcée – pour « <i>permettre le passage du courant traversant [l'électrode de travail], sans passer par l'électrode de référence.</i> » ⁵⁷ Sinon, l' <i>électrode de référence</i> finit par se polariser et perdre en fiabilité.
E _{corr} :	potentiel de corrosion. Voir sous <i>potentiel d'abandon</i> .
Electrode :	terme générique désignant un conducteur électronique – un métal par exemple – ayant lors d'une réaction électrochimique une interface avec un <i>électrolyte</i> ⁵⁸ .
Electrode de référence :	<i>électrode</i> branchée sur pôle neutre lors d'une réaction électrochimique et servant à mesurer un potentiel par rapport à l' <i>électrode de travail</i> . Ce potentiel – qui se mesure en volts – doit être prédéterminé par une <i>voltammétrie</i> – à l'aide d'un <i>potentiostat</i> – afin d'identifier le potentiel devant être obtenu pour réaliser une réduction électrochimique. L' <i>électrode de référence</i> absolue, notée ESH dans la littérature (<i>électrode standard à hydrogène</i>) est considérée comme ayant la valeur de potentiel de +0.00 volt ⁵⁹ . Lors d'une réaction, le potentiel devant être atteint doit tenir compte de la différence de potentiel entre l' <i>électrode de référence</i> utilisée et l'ESH. Une <i>électrode</i> Ag/AgCl a par rapport à l'ESH

⁵⁶ Miomandre, 2011, p.80.

⁵⁷ Ibidem, p.119.

⁵⁸ Ibidem, p.18.

⁵⁹ Ibidem, p.25.

	une différence de potentiel de +0.200 volt par exemple, augmentant ainsi d'autant le potentiel à atteindre pour obtenir une réduction des espèces à traiter.
Electrode de travail :	expression désignant l'objet qui est traité lors d'un nettoyage électrolytique. Celui-ci est branché à la <i>cathode</i> (pôle négatif) pour parvenir à une réaction réductrice.
Electrolyse :	méthode de traitement électrochimique utilisant une source externe d'électrons, comme un générateur de tension ou un <i>potentiostat</i> ⁶⁰ .
Electrolyte :	solution aqueuse (ou gel) dans laquelle se meuvent des ions et dont la « <i>principale caractéristique est de conduire le courant</i> » ⁶¹ . Doit être chimiquement peu réactif, faiblement électroactif, mais aisément soluble dans le solvant utilisé. Son pH est important et doit être adapté en fonction des zones de passivation des métaux ou autres matériaux constituant les <i>électrodes</i> ⁶² .
Eponge lévantine :	expression tirée de l'allemand (<i>levantiner Schwamm</i>) rarement utilisée en français. Désigne plusieurs espèces d'éponges naturelles provenant de l'est du bassin méditerranéen, à faible porosité et utilisée pour la toilette ou pour la production d'argiles et céramiques. En français, l'expression est plus souvent remplacée par <i>éponge de bain</i> , qui désigne toutefois couramment des éponges à plus forte porosité. Dans le présent travail, l'expression <i>éponge lévantine</i> , <i>éponge naturelle</i> ou <i>éponge naturelle lévantine</i> désigne une éponge naturelle à faible porosité majoritairement composée de spongine (une protéine), souple et peu abrasive.
ER :	<i>électrode de référence</i> .
ESH :	<i>électrode standard à hydrogène</i> . Voir sous <i>électrode de référence</i> pour plus d'informations.
ET :	<i>électrode de travail</i> .
Nettoyage électrochimique :	nettoyage utilisant l'électricité pour parvenir – le plus souvent – à une réduction d'espèces métalliques par exemple. La réduction peut se voir par trois biais : chimiquement en ayant recours à une solution contenant un agent réducteur qui fournira en s'oxydant les électrons nécessaires ; par réaction galvanique (ou électrochimique) où un métal moins noble

⁶⁰ Costa, 2001, p.26.

⁶¹ Miomandre, 2011, p.14, 17-18.

⁶² Ibidem, p.116. Voir aussi Wendt et Kreysa, 2001, p.13.

	que celui à traiter est mis en contact de celui-ci au moyen d'un <i>électrolyte</i> , se corrodant en faveur du métal à préserver ; par nettoyage électrolytique (ou galvanostatique), où les électrons proviennent d'une source externe productrice d'électricité, telle qu'un générateur ou un <i>potentiostat</i> ⁶³ .
Nettoyage potentiostatique ⁶⁴ :	nettoyage électrolytique effectué en ayant recours à un <i>potentiostat</i> , permettant un contrôle des réactions en cours, contrairement à l'utilisation d'un simple générateur de tension ou batterie.
Polarisation cathodique :	action électrochimique destinée à garantir la réduction ou l'immunité (passivation) d'un métal utilisé comme <i>ER</i> et branché sur le pôle négatif du générateur de tension.
Potentiel d'abandon :	« potentiel que prend spontanément une <i>électrode</i> en l'absence de courant externe. » ⁶⁵ Il s'agit en d'autres mots du potentiel de corrosion – abrégé E_{corr} – que prend un métal plongé dans une solution ⁶⁶ .
Potentiel d'électrode :	différence de potentiel d'une <i>électrode</i> donnée par rapport à une <i>électrode standard à hydrogène</i> dans un <i>électrolyte</i> pour des conditions pré-établies ⁶⁷ .
Potentiostat :	alimentation à 3 <i>électrodes</i> (contre 2 pour un générateur), dont une <i>électrode de référence</i> permettant de suivre le potentiel de l' <i>électrode de travail</i> .
Solution électrolytique tamponnée :	solution capable de conserver dans une certaine mesure un même pH malgré l'ajout d'espèces basiques ou acides ou lors d'une dilution, grâce à « un mélange équimolaire entre (par exemple) un acide faible et son anion correspondant » ⁶⁸ .
Sous-pression :	expression utilisée lorsqu'il est question du <i>circuit d'électrolyte</i> . Elle désigne une différence de pression entre l'atmosphère ambiante et le système considéré, où la pression régnant dans le système est inférieure à celle de l'atmosphère. Ce différentiel de pression génère une aspiration, « tirant » par exemple l' <i>électrolyte</i> vers l'extraction. Cette expression peut tout aussi bien désigner le bilan global du <i>circuit</i>

⁶³ Costa, 2001, p.26.

⁶⁴ Ibidem, p.26.

⁶⁵ Miomandre, 2011, p.233 et sv.

⁶⁶ Degriigny, 2009, p.34.

⁶⁷ Miomandre, 2011, p.59.

⁶⁸ Wikipédia, solution tampon, 2012 [en ligne].

	<i>d'électrolyte</i> , auquel cas l'extraction est plus forte que l'apport (et tend à assécher l'embout).
Surpression :	désigne la réaction opposée à la <i>sous-pression</i> , à savoir une pression dans le système considéré supérieure à la pression atmosphérique, « poussant » par exemple l' <i>électrolyte</i> dans le canal d'apport. Cette expression peut tout aussi bien désigner le bilan global du <i>circuit d'électrolyte</i> , auquel cas l'apport est plus fort que l'extraction (et tend à faire goutter l'embout).
Tampon :	matériau généralement absorbant utilisé pour boucher l'ouverture de l'embout du pinceau électrolytique, limitant ainsi l'épanchement d' <i>électrolyte</i> et l'absorption d'air par le système du <i>circuit d'électrolyte</i> . Le <i>tampon</i> permet aussi d'épouser les reliefs de l'objet traité par <i>électrolyse</i> , garantissant un meilleur contact et donc un meilleur traitement. Du Grand Robert ⁶⁹ : « Petite masse dure (de bois, de métal, etc.) ou d'une matière souple ramassée, pressée, qui sert à boucher un trou, une cavité, à empêcher l'écoulement d'un liquide. »
Voltammétrie :	procédé mené avec un <i>potentiostat</i> pour réaliser un tracé E_{corr} versus temps de l' <i>ET</i> . Ce procédé révèle les réactions électrolytiques telles que les réductions de produit de corrosion par des « pics » qui consistent en des précipitations du tracé caractéristiques.

⁶⁹ Le Grand Robert, 2012 [en ligne].

Liste des figures

Figure 1 : les éléments du prototype de pinceau électrolytique réalisé par Romain Jeanneret et ceux d'un embout à tampon massif mis au point par Vincent Chappuis.	4
Figure 2 : schéma de pinceau électrolytique tel que suggéré dans Aldaz, España et al., 1986, p.175.	10
Figure 3 : un pinceau électrolytique statique utilisé pour restaurer un plateau de clef d'un cuivre argenté terni. Le restaurateur maintient l'outil, plus ou moins solidaire d'une burette fixe servant d'alimentation en <i>électrolyte</i>	10
Figure 4 : expérience de traitement d'un objet en argent doré terni par l'utilisation d'un pinceau électrolytique mobile.....	11
Figure 5 : <i>électrolyse</i> d'un objet en métal (M) dans une solution aqueuse.	11
Figure 6 : évolution du potentiel de corrosion avec le temps. Tendance à la passivation ou à la corrosion.....	12
Figure 7 : système avec générateur imposant un courant externe. Une <i>ER</i> est ajoutée au circuit pour contrôler les réactions se déroulant à la surface du métal.	12
Figure 8 : cellule électrochimique par bain, branchée à un <i>potentiostat</i> . $WE = ET$, branchée au pôle négatif (<i>cathode</i>), $RE = ER$ (sur port com ou « terre ») et CE branchée sur pôle positif (<i>anode</i>).	14
Figure 9 : tracé voltammétrique typique d'une réduction électrolytique des sulfures d'argent.	15
Figure 10 : les différentes parties du pinceau réalisé par Romain Jeanneret. Le tube accueille les tuyaux d'arrivée et d'extraction de l' <i>électrolyte</i> ainsi que les <i>ER</i> et <i>CE</i>	16
Figure 11 : les différentes parties d'un embout.	17
Figure 12 : embout à tampon massif et idée de tampon taillé, ainsi que de rondelle de maintien des tuyaux et <i>électrodes</i> (à droite).	18
Figure 13 : l'embout à tampon massif une fois tourné puis disposé sur le pinceau.	19
Figure 14 : projet d'embout à tampon-film.	20
Figure 15 : embout à tampon capillaire ou « faisceau de fibres » au stade de projet (variante 1).	20
Figure 16 : variante 2 de l'embout capillaire, dite « à garde-électrolyte ».	21
Figure 17 : le prototype réalisé par Arie Pappot et présenté à l'Abbaye de St-Maurice en février 2012.	21
Figure 18 : les plans de conception de l'embout « nu » (repris d'un schéma de Tobias Schenkel) et le résultat.	22
Figure 19 : mise en place d'un joint en silicone.	23
Figure 20 : en haut, mise en forme d'une couche régulière de silicone pour la fabrication des joints. En bas, utilisation du patron et découpe des joints. On remarque les intercalaires en carton de 1mm utilisés pour réaliser les joints « épais ».	23

Figure 21 : de gauche à droite, la masse de l'éponge microporeuse, le <i>tampon</i> taillé, puis une fois dans l'embout.....	25
Figure 22 : amincissement d'un <i>tampon</i> par percement d'un trou borgne.....	25
Figure 23 : schéma de montage du pinceau lors des tests préliminaires.	28
Figure 24 : les coupons avant le test d'abrasion.	30
Figure 25 : avant (gauche) et après (droite) le test d'abrasion à sec pour l'éponge microporeuse.	31
Figure 26 : avant (gauche) et après (droite) le test d'abrasion humide pour l'éponge microporeuse..	31
Figure 27 : toile de coton (non-enrobée) vue au microscope optique.	34
Figure 28 : éponges naturelle levantine (gauche) et microporeuse (droite) enduites de résine paralloïd® vues sous microscope optique.	34
Figure 29 : le système utilisé. L'extraction est placée sur une balance pour déterminer le débit en <i>électrolyte</i> à reproduire d'un test à l'autre (d'environ 3L/heure en l'occurrence).....	36
Figure 30 : test de renouvellement avec l'éponge microporeuse et le bleu de bromophénol.	37
Figure 31 : l'installation pour mesurer la résistivité, avec à droite l'usage de coton ouate pour éviter l'évaporation de l' <i>électrolyte</i>	39
Figure 32 : l'installation avec <i>potentiostat</i> pour la réalisation des <i>voltammétries</i>	43
Figure 33 : à gauche le montage pour le test à blanc, à droite le test avec l'éponge microporeuse. ..	43
Figure 34 : la réduction de l'Ag ₂ S par procédé électrolytique, test à blanc (sans <i>tampon</i>).	44
Figure 35 : en rouge, à gauche, les tracés voltammétriques de l'éponge microporeuse dont le pic de réduction accuse un important retard, à droite ceux de l'éponge naturelle.	44
Figure 36 : en rouge, à gauche, les tracés voltammétriques de l'éponge cellulosique, à droite ceux de la toile de coton non bouillie, dont le pic de réduction accuse un léger retard.	45
Figure 37 : en rouge, les tracés voltammétriques du coton ouate.	45
Figure 38 : imprégnation et séchage des échantillons dans l'araldit ® 20-20, suspendus grâce à un fil de coton.	65
Figure 39 : éponge cellulosique vue sous microscope optique (gauche) et sous microscope USB (droite).	65
Figure 40 : le coton ouate vu au microscope optique.	65
Figure 41 : toile de coton vue au microscope optique.	66
Figure 42 : éponge naturelle levantine vue sous microscope optique (gauche) et sous microscope USB (droite).	66
Figure 43 : éponge microporeuse vue sous microscope optique.....	66
Figure 44 : éponge en latex vue sous microscope optique (gauche) et sous microscope USB (droite).	67
Figure 45 : plan de tournage de l'embout à <i>tampon</i> massif.	68
Figure 46 : finitions au tour de l'embout à <i>tampon</i> massif.	69

Figure 47 : l'embout à <i>tampon</i> massif une fois achevé. Les stries dans le réservoir sont dues aux vibrations du tour lors de l'utilisation de mèches à fraiser de gros diamètre (12 et 14mm).	69
Figure 48 : à gauche le schéma de l'embout. A droite, le plan de tournage.	70
Figure 49 : l'embout à tampon-film une fois réalisé, avec un exemple de sa mise en place sur le pinceau, équipé d'un film d'éponge microporeuse de 2mm d'épaisseur fixé par élastique.	71
Figure 50 : première version de l'embout à garde-électrolyte sur le papier.	72
Figure 51 : le prototype d'embout à garde-électrolyte.	72
Figure 52 : embout avec feutrage en forme de couronne (en rouge sur le schéma).	73
Figure 53 : plan de tournage de l'embout à couronne de fibres (étapes de gauche à droite et de haut en bas).	74
Figure 54 : à gauche, éléments du moule. Au centre, le moule sur sa plaque de PMMA, fixé grâce à la plastiline. A droite, l'insertion de fibres dans le silicone.	75
Figure 55 : têtes de l'Aquash Brush ® de Pentel.	75
Figure 56 : de gauche à droite, le faisceau de fibres prélevé d'un pinceau Aquash Brush® de Pentel, le silicone en train de prendre dans l'embout puis le joint en silicone une fois démoulé et avant d'être taillé.	77
Figure 57 : le joint de silicone taillé et le tout mis en place dans l'embout.	77
Figure 58 : exemples de lèvres droites à différentes épaisseurs (gauche) ou arrondies de différentes formes (droite).	77
Figure 59 : le plan de conception de l'embout « nu » et un détail de l'ouverture censée maintenir une goutte d' <i>électrolyte</i> sans épanchement. Les tiges noircies représentent les <i>électrodes</i> et sont encadrées des trous d'alimentation en <i>électrolyte</i>	78
Figure 60 : préparation de l'échantillon d'éponge microporeuse à gauche, disposition sur les <i>électrodes</i> à droite et déposition de la solution qui forme une goutte en premier lieu (avant d'être absorbée).	83
Figure 61 : coton toile à sec, avant.	85
Figure 62 : coton toile à sec, après. Quelques rayures de faible profondeur.	85
Figure 63 : coton toile, humide, avant.	86
Figure 64 : coton toile, humide, après. Quelques rayures de faible profondeur.	86
Figure 65 : coton ouate, à sec, avant.	87
Figure 66 : coton ouate, à sec, après. Quelques rayures de faible profondeur, concentrée en une zone, peut-être à cause d'une poussière prise dans la ouate.	87
Figure 67 : coton ouate, humide, avant.	88
Figure 68 : coton ouate, humide, après. Aucune marque.	88
Figure 69 : éponge cellulosique à sec, avant.	89
Figure 70 : éponge cellulosique, à sec, après. Quelques rayures probablement parasites.	89
Figure 71 : éponge cellulosique, humide, avant.	90

Figure 72 : éponge cellulosique, humide, après. Aucune rayure observée une fois l'éponge humide..	90
Figure 73 : éponge naturelle levantine, à sec, avant.	91
Figure 74 : éponge naturelle levantine, à sec, après. De nombreuses rayures uniformément réparties.	91
Figure 75 : éponge naturelle levantine, humide, avant.	92
Figure 76 : éponge naturelle levantine, humide, après. Quelques rayures.	92
Figure 77 : éponge microporeuse, à sec, avant.....	93
Figure 78 : éponge microporeuse, à sec, après. Griffures profondes, peut-être parasites et nombreuses griffures peu profondes, surtout visibles dans la zone sombre du centre, au bas...	93
Figure 79 : éponge microporeuse, humide, avant.	94
Figure 80 : éponge microporeuse, humide, après. Aucune rayure supplémentaire.	94
Figure 81 : éponge latex, à sec, avant.	95
Figure 82 : éponge latex, à sec, après. Quelques rayures peu à moyennement profondes.....	95
Figure 83 : éponge latex, humide, avant.	96
Figure 84 : éponge latex, humide, après. 2 griffures probablement parasitaires.....	96
Figure 85 : le système d'alimentation du pinceau tel qu'utilisé pour ces tests.	98
Figure 86 : renouvellement d'un liquide avec l'éponge cellulosique.	98
Figure 87 : renouvellement d'un liquide avec la toile de coton.	99
Figure 88 : renouvellement d'un liquide avec le coton ouate.....	99
Figure 89 : renouvellement d'un liquide avec l' <i>éponge levantine</i>	99
Figure 90 : renouvellement d'un liquide avec l'éponge microporeuse.	100
Figure 91 : renouvellement d'un liquide avec l'éponge en latex.....	100
Figure 92 : de gauche à droite, une éponge cellulosique entamée, un <i>tampon</i> fabriqué à partir de ce matériau et une fois mis en place dans l'embout.	106
Figure 93 : de gauche à droite, le <i>tampon</i> de toile de coton en cours de fabrication, une fois mis en forme puis dans l'embout.	107
Figure 94 : ouate cosmétique et <i>tampon</i> de ouate disposé dans l'embout.	108
Figure 95 : à gauche l' <i>éponge levantine</i> . Au milieu un <i>tampon</i> déformé presque sec. A droite le même <i>tampon</i> humide. Le changement de couleur permet d'évaluer le niveau de saturation en <i>électrolyte</i> de ce volume.	109
Figure 96 : le <i>tampon</i> en éponge naturelle dans l'embout du pinceau.	110
Figure 97 : de gauche à droite, un morceau d'éponge microporeuse, un <i>tampon</i> taillé dans celle-ci, puis placé dans l'embout.	111
Figure 98 : test de nettoyage avec le <i>tampon</i> microporeux.	111
Figure 99 : de gauche à droite, éponge wallmaster 100% latex, <i>tampon</i> réalisé à partir de cette éponge et une fois fixé à l'embout.	112

- Figure 100 : une représentation de la caractéristique hydrophobique de ce type d'éponge lors d'une réaction de réduction avec *potentiostat*. 112
- Figure 101 : montage de l'embout sur le pinceau. Les tuyaux d'alimentation en *électrolyte* sont d'abord placés légèrement au-dessus des *électrodes*. Puis le *tampon* est introduit dans l'embout, l'embout dans le bouchon, le joint placé par-dessus et le tout vissé sur le tube du pinceau. ... 114
- Figure 102 : *circuit ouvert* de pinceau électrolytique avec générateur, multimètre et trompe à eau [1]. L'*électrolyte* provient de [2] (par *surpression*), passe par l'embout et va en [3] (par *sous-pression*). 115
- Figure 103 : *circuit ouvert* de pinceau électrolytique avec *potentiostat* [1] et pompe à membrane [2]. L'*électrolyte* provient de [3] (par *surpression*), passe par l'embout et va en [4] (grâce à la pompe). 116
- Figure 104 : *circuit fermé* de pinceau électrolytique avec *potentiostat* [1] et pompe à membrane [2]. L'*électrolyte* provient de [3], passe par l'embout et revient en [3], son mouvement étant à l'action de la pompe, ainsi qu'à la pression de l'air dans le circuit électrolytique. 116
- Figure 105 : à gauche : pour diminuer l'arrivée d'*électrolyte*, il est possible de presser sur le tuyau d'apport (main gauche). A droite, de haut en bas, réduction progressive mais rapide (moins de 5 secondes) de sulfures d'argent. 117

Liste des tableaux

Tableau 1 : calcul de la quantité de NaNO_3 pouvant être contenue dans un matériau donné.	35
Tableau 2 : mesures des résistivités apportées par les matériaux tampons dans le temps et sous cloche.	40
Tableau 3 : différences de conductibilité (par rapport à une norme proche de 12.4mS/cm) par mise en solution d'ions des matériaux dans un volume de 50mL de nitrate de sodium tamponné à 1% en masse.	41
Tableau 4 : notes attribuées aux matériaux tampons.	46
Tableau 5 : liste de fournisseurs.	123

Annexes I : figures



Figure 38 : imprégnation et séchage des échantillons dans l'araldit ® 20-20, suspendus grâce à un fil de coton.

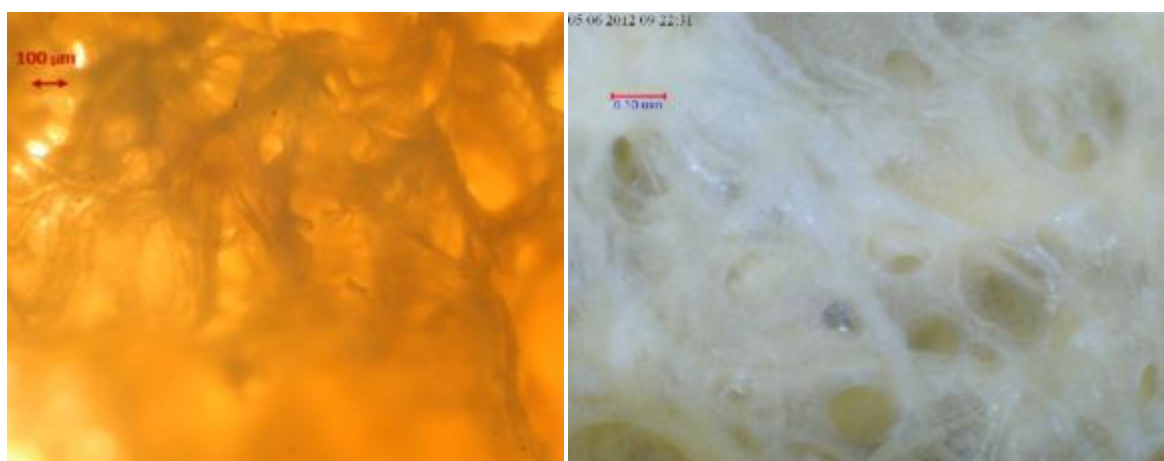


Figure 39 : éponge cellulosique vue sous microscope optique (gauche) et sous microscope USB (droite).

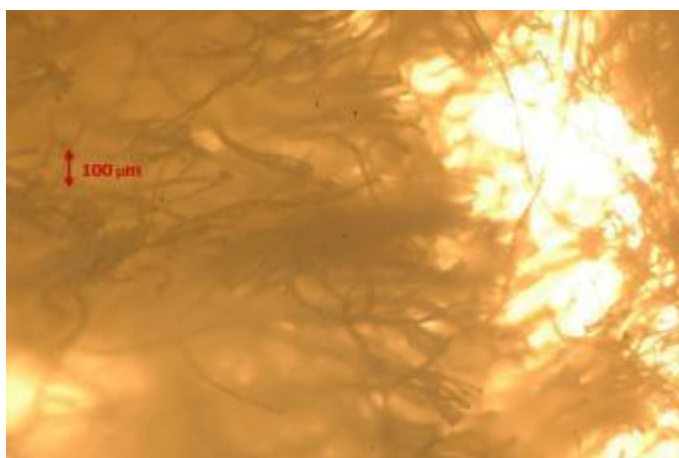


Figure 40 : le coton ouate vu au microscope optique.

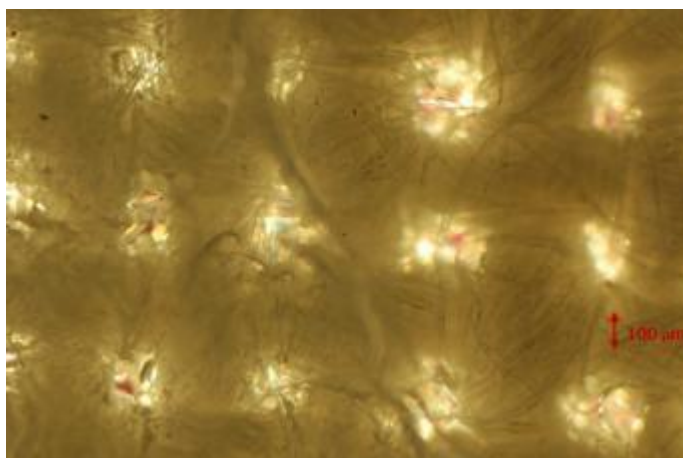


Figure 41 : toile de coton vue au microscope optique.

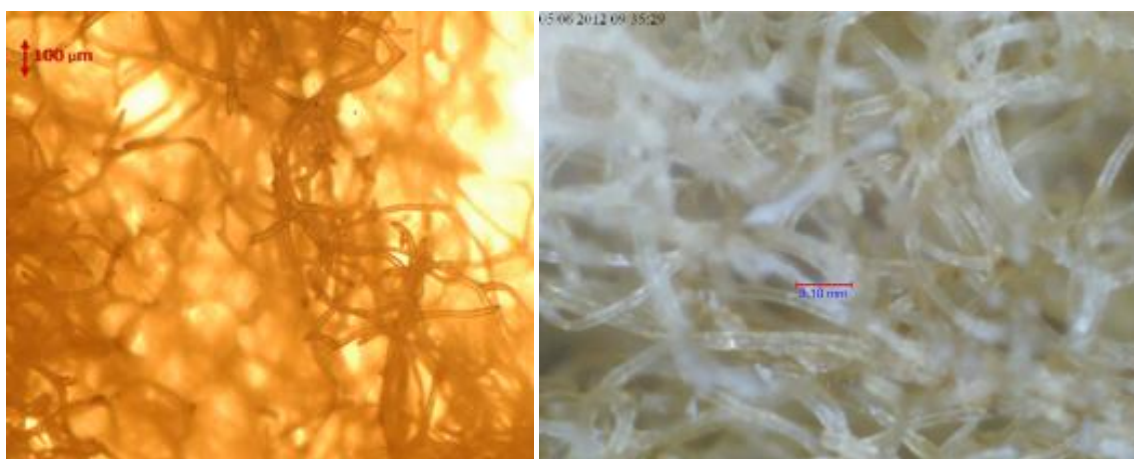


Figure 42 : éponge naturelle lévantine vue sous microscope optique (gauche) et sous microscope USB (droite).

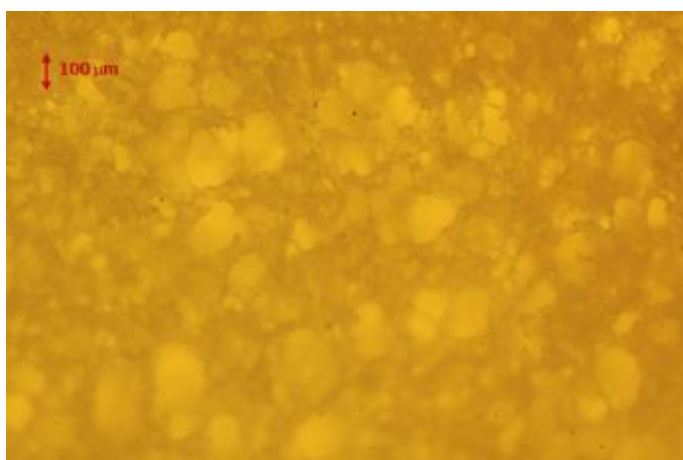


Figure 43 : éponge microporeuse vue sous microscope optique.

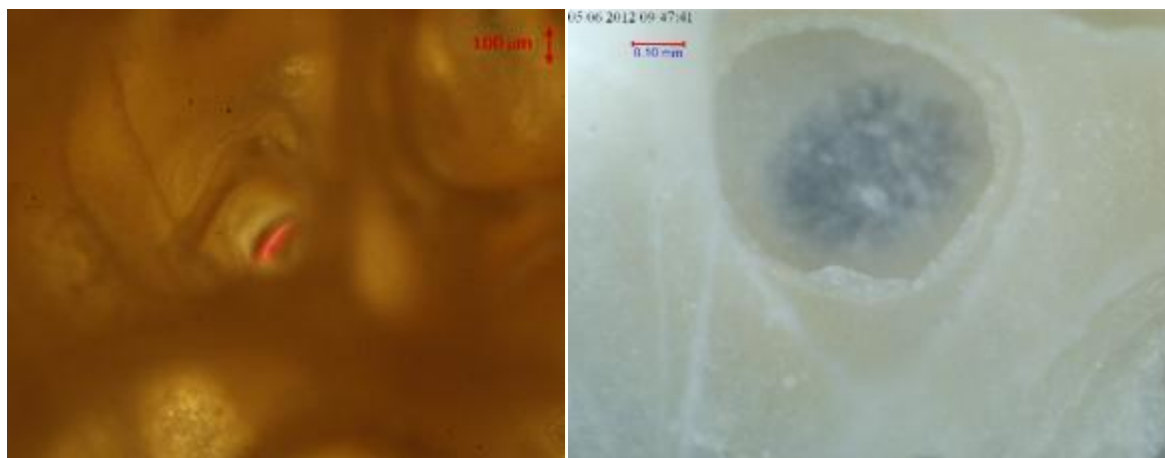


Figure 44 : éponge en latex vue sous microscope optique (gauche) et sous microscope USB (droite).

Annexes II : concepts et réalisation d'embouts

II.a. Fabrication de l'embout à tampon massif

Objectifs

Fabriquer un embout en PMMA adapté pour accueillir un *tampon* souple d'environ 10mm Ø et de 20mm de haut maximum.

Matériel

- tige PMMA-GS 25mm Ø ;
- tour mécanique (ici, Schaublin 102) ;
- outillage divers.

Produits et solutions

- huile spécifique (ici, Neoval® Rubin G8).

Protocole

Tourner l'embout en PMMA à l'aide d'un tour mécanique, en suivant le plan (fig.45 à 47). Prévoir toutefois de laisser un col de 10mm pour la base de l'embout afin de disposer d'une zone pour tenir l'embout dans le tour (et le raccourcir à 2mm au dernier moment). Le prototype réalisé dispose d'un diamètre légèrement plus large d'1mm, de même que la partie forcée la plus large à l'intérieur est de 14mm de diamètre et non 13mm, pour des questions d'outils à disposition. De plus, un col de 5 et non de 2mm a été préservé au final.

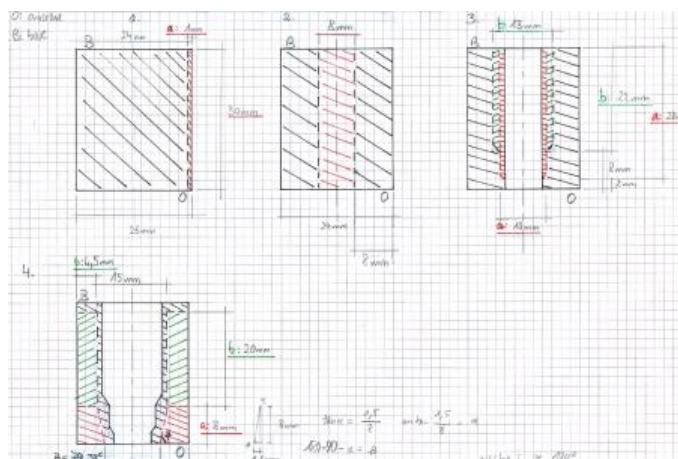


Figure 45 : plan de tournage de l'embout à *tampon* massif.



Figure 46 : finitions au tour de l'embout à *tampon* massif.



Figure 47 : l'embout à *tampon* massif une fois achevé. Les stries dans le réservoir sont dues aux vibrations du tour lors de l'utilisation de mèches à fraiser de gros diamètre (12 et 14mm).

II.b. Concept et réalisation de l'embout à tampon-film

Le principe (fig.48) est de réduire à un minimum l'épaisseur – mais non la surface – de l'interface entre l'*électrolyte* et la surface de l'objet à traiter, empêchant ainsi la pénétration des ions sulfure en profondeur dans un matériau absorbant massif qu'ils pourraient polluer de manière non observable. Le *tampon* peut être fait d'une sorte d'éponge – difficile à mettre en œuvre – ou d'un textile neutre, sans blanchisseur ni teinture (coton écru et bouilli ou lin naturel par exemple). Un élastique maintient le matériau absorbant dans une rigole pratiquée sur le pourtour de la tête. On peut aussi imaginer y mettre un fil métallique enrobé dans une gaine caoutchouc (pour éviter de perturber le contact) et dont les deux extrémités seraient vissées sur elles-mêmes.

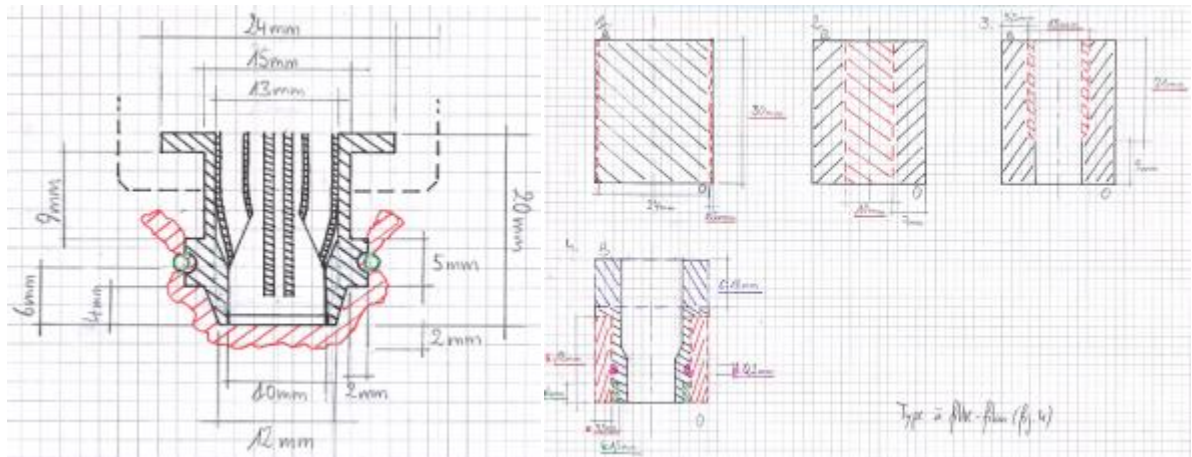


Figure 48 : à gauche le schéma de l'embout. A droite, le plan de tournage.

Avantages :

- Rapidité à mettre en œuvre.
- Facilité à nettoyer les dépôts de soufre sur un *tampon* d'environ 2mm d'épaisseur seulement.
- Résistance électrique apportée par le matériau *tampon* réduite au minimum.
- Le design original prévoyait que cet embout permettrait de traiter une plus grande surface que l'embout à *tampon* massif. Rien n'empêche toutefois d'élargir ce dernier...

Inconvénients :

- Difficile d'aller dans les angles et épouser les formes de l'objet à traiter avec un *tampon* aussi large et plat.
- Problème d'aspiration du *tampon* par la *sous-pression* dans le *circuit d'électrolyte*, perturbant le contact avec l'*ET*.
- Grosses difficultés de limitation de l'épanchement d'*électrolyte* selon les matériaux *tampons* utilisés.

Réalisation :

Objectifs

Fabriquer un embout en PMMA adapté pour accueillir un *tampon* souple sous la forme d'un film de 2mm d'épaisseur (forme de base : carré de 50mm de côté, à améliorer éventuellement).

Matériel

- tige PMMA-GS 25mm Ø ;
- tour mécanique (ici, Schaublin 102) ;
- outillage divers.

Produits et solutions

- huile spécifique (ici, Neoval® Rubin G8).

Protocole

Tourner l'embout en PMMA avec un tour mécanique, en suivant le plan de tournage (fig.48). Prévoir de laisser un col de 10mm pour la base de l'embout afin de disposer d'une zone pour tenir l'embout dans le tour (et le raccourcir à 2mm au dernier moment). Le prototype réalisé dispose d'un diamètre légèrement plus large d'1mm, de même que la partie forée la plus large à l'intérieur est de 14mm de diamètre et non 13mm, pour des questions d'outils à disposition. De plus, un col de 5 et non de 2mm a été préservé au final. Selon le plan de tournage, le col près de l'ouverture est droit et non oblique comme sur la fig.49. De même la partie supérieure de l'embout après le renflement destiné à accueillir l'élastique n'est-elle pas creusée, ce détail n'apportant rien à l'ensemble. A noter que les inconvénients ont écarté dès les tests préliminaires ce type d'embout pour lui préférer celui à *tampon* massif.



Figure 49 : l'embout à tampon-film une fois réalisé, avec un exemple de sa mise en place sur le pinceau, équipé d'un film d'éponge microporeuse de 2mm d'épaisseur fixé par élastique.

II.c. Concept et réalisation de l'embout à couronne de fibres

Sur l'exemple des poils entourant la brosse d'un aspirateur, il s'agit de réaliser une barrière fibreuse empêchant l'*électrolyte* de s'épancher au-delà de la zone de contact définie par l'embout (fig. 50). Là aussi l'ouverture de l'embout devrait être limitée pour éviter l'épanchement (environ 3mm Ø). Un prototype a été conçu en coulant des poils de balai dans le silicone n'ayant pas encore pris dans son moule. Une fois sec, le dispositif forme une couronne pouvant être adaptée sur un embout conçu exprès (fig.51).

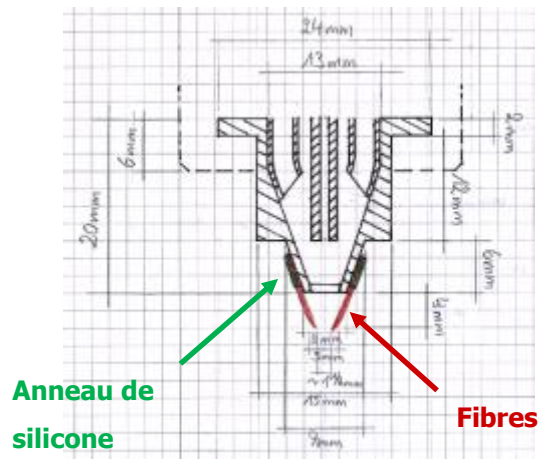


Figure 50 : première version de l'embout à garde-électrolyte sur le papier.

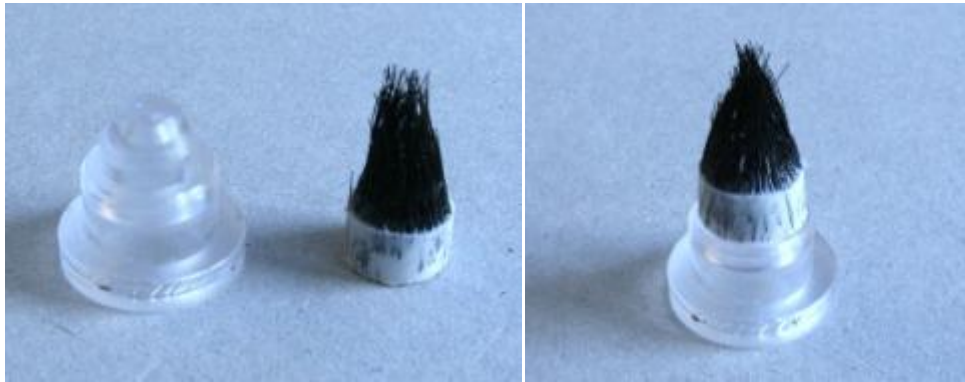


Figure 51 : le prototype d'embout à garde-électrolyte.

Les tests préalables effectués n'ont pas été très concluants : l'*électrolyte* gouttait sans être retenu par la couronne de fibres. L'évidence s'est imposée que la couronne était beaucoup trop large et les poils trop longs. De même, l'ouverture (3mm Ø) devrait être amoindrie. Comme le fait de concevoir un nouveau prototype pouvait prendre un temps précieux sans pour autant apporter d'améliorations nettes, l'idée a donc été abandonnée à ce stade. Mais l'on se rend bien compte que réduire les dimensions de la couronne reviendrait à opter pour un système comparable au prototype précédent. A choisir, autant approfondir l'embout à *tampon* capillaire.

Avantages :

- Idem que précédent.

Inconvénients :

- Idem que précédent, avec un risque d'épanchement manifestement supérieur.

Une autre possibilité est de s'inspirer du feutrage qui borde l'ouverture de la partie métallique d'une tête d'aspirateur (fig.52, feutrage en rouge). Le feutre serait mis en forme de bordure autour de l'ouverture, à partir de la partie douce d'un scratch par exemple. Un tel procédé pourrait permettre de garder un contact plus étroit avec la surface à traiter en évitant l'épanchement d'*électrolyte*. Cela pourrait être couplé avec une pression plus élevée que pour les autres dispositifs. Le seul problème est que l'adaptabilité aux reliefs serait plus limitée.

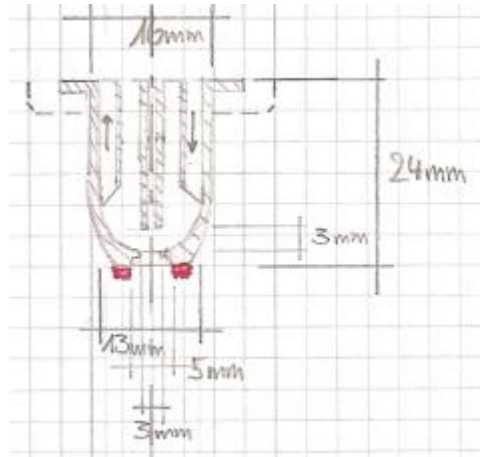


Figure 52 : embout avec feutrage en forme de couronne (en rouge sur le schéma).

Réalisation :

Objectifs

Fabriquer un embout en PMMA adapté pour accueillir une couronne de fibres.

Fabriquer la couronne de fibres qui vient se placer sur l'embout adéquat.

Les dimensions et plans reportés ici correspondent au prototype qui a été conçu (fig.51). Celui-ci devant être amélioré en de nombreux points, les instructions figurant ci-dessous ne sont reportées que pour donner une idée de la procédure.

Matériel

- tige de PMMA-GS 25mm Ø ;
- tour mécanique (ici, Schaublin 102) ;
- fibres ou poils ;
- plastiline 40 ;
- barquette pour mélanger le silicone ;
- une plaque lisse quelconque d'au moins 40x40mm (tout sauf silicone. PMMA par exemple) ;
- outillage et ustensiles divers.

Produits et solutions

- huile spécifique (ici, Neoval® Rubin G8) ;
- silicone (ici, Rhodorsil RTV-3325).

Protocole

Tourner l'embout en PMMA à l'aide d'un tour mécanique, en suivant le plan (fig.53).

Tourner les deux éléments du moule destiné à la fabrication de la couronne de fibres. L'un est une section de tube en PMMA de diamètre 25mm extérieur/12mm intérieur sur 6mm de hauteur. L'autre est une section de tige en PMMA de 11mm de diamètre sur 6mm de hauteur (fig.54, à gauche).

Prendre une plaque lisse (ici du PMMA), étaler une fine couche de plastiline 40 et fixer les deux éléments du moule dessus, la section de tige venant se placer centrée dans l'anneau (fig.54, au centre).

Préparer du silicone selon les instructions fournies avec le produit, puis verser dans le moule à l'aide d'une pipette. Laisser le silicone lentement descendre dans le moule avant de compléter jusqu'aux bords. Des fibres ou poils sont ensuite placés dans le silicone encore frais (fig.54, à droite) puis dressés en pointe vers le centre.

Une fois que le silicone a pris, démouler la couronne de fibres et la placer sur l'embout.

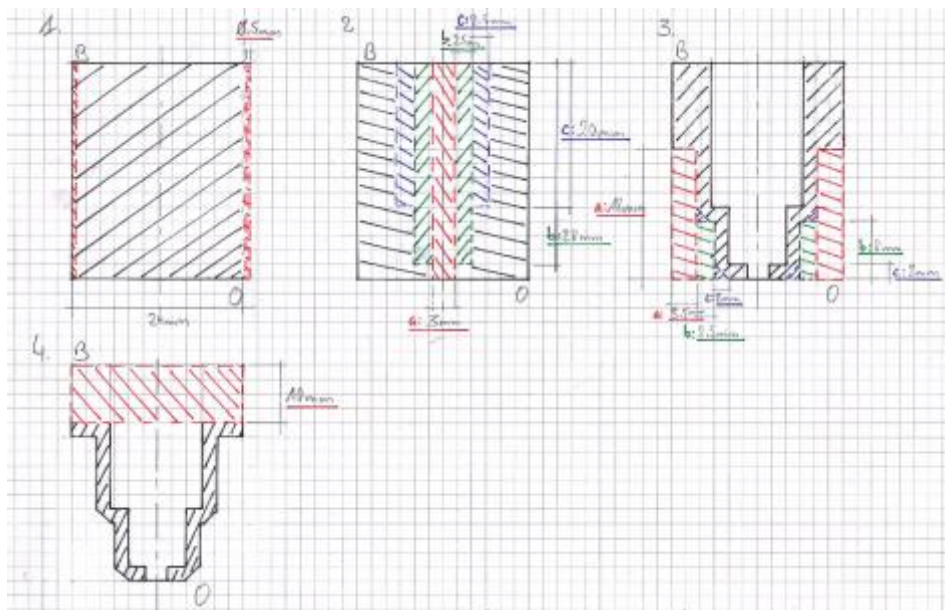


Figure 53 : plan de tournage de l'embout à couronne de fibres (étapes de gauche à droite et de haut en bas).



Figure 54 : à gauche, éléments du moule. Au centre, le moule sur sa plaque de PMMA, fixé grâce à la plastiline. A droite, l'insertion de fibres dans le silicone.

II.d. Concept de l'embout à faisceau de fibres

Ce type d'embout – sorte de variante du précédent – utilise un *tampon* constitué d'un faisceau de fibres parallèles, pointé vers l'*ET* (on peut récupérer les fibres d'un pinceau à réserve d'eau à cette fin, fig.55). Le but est de conduire l'*électrolyte* jusqu'à la surface de l'objet à traiter et de conserver la goutte d'*électrolyte* au bout du *tampon* capillaire. Le pinceau devra toujours être nettoyé de temps à autre dans un bécher annexe, par *surpression* dans le circuit d'alimentation en *  lectrolyte* ou par pression mécanique sur la pointe fibreuse. Comme on ne peut vraisemblablement pas attendre d'un tel dispositif qu'il retienne aussi bien un liquide, le diamètre de l'ouverture devrait être sensiblement inférieur à celui de l'embout avec *tampon* massif.



Figure 55 : têtes de l'Aquash Brush à de Pentel.

Avantages (   priori) :

- Saturation moindre que pour le système avec *tampon* massif, les fibres ne formant pas vraiment de barrière.

- Traitement très localisé, davantage que pour l'embout à *tampon* massif par exemple. Peut être pris comme inconvénient aussi. Mais un tel embout servirait manifestement davantage pour des opérations de détail.

Inconvénients (à priori) :

- Possibles épanchements au bout du faisceau et éventuels problèmes de circulation de l'*électrolyte*.

Réalisation :

Objectifs

Fabriquer un embout en PMMA adapté pour accueillir un faisceau de fibres.

Fabriquer le joint permettant de fixer le faisceau de fibres dans l'embout.

Matériel

- idem que pour l'embout à couronne de fibres ;
- pinceau Aquash Brush ® de Pentel (ou autre produit concurrent similaire : Kuretake, Hubinont, etc.).

Produits et solutions

- huile spécifique (ici, Neoval® Rubin G8) ;
- silicone (ici, Rhodorsil RTV-3325).

Protocole

Fabriquer un embout identique à celui utilisé pour le *tampon* massif.

Se procurer une tige d'un matériau lisse d'un diamètre légèrement inférieur (0.5 à 1mm de moins) que le diamètre du faisceau de fibres prélevé sur le pinceau à réserve d'eau. Ou : tourner cette tige à partir du PMMA utilisé pour la fabrication de l'embout. Sa longueur devrait être au moins de 30mm.

Préparer un moule en plaçant l'embout sur une fine couche de plastiline 40 sur une plaque de PMMA.

Placer la tige au centre de l'embout.

Préparer du silicone puis le couler dans l'embout. Laisser sécher puis retirer le tout (fig.56).

Tailler le joint en silicone à la taille désirée, de manière à laisser un certain volume de réservoir et de quoi accueillir les *électrodes* et tuyaux d'alimentation.

Placer le faisceau de fibres dans le joint en silicone, puis le tout dans l'embout (fig.57).

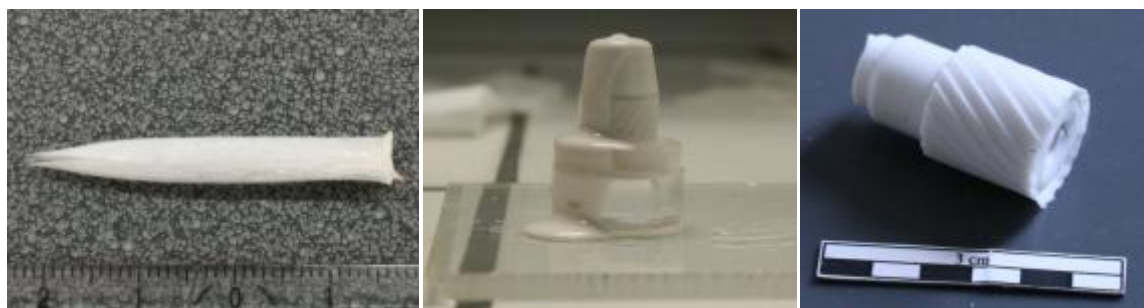


Figure 56 : de gauche à droite, le faisceau de fibres prélevé d'un pinceau Aquash Brush® de Pentel, le silicone en train de prendre dans l'embout puis le joint en silicone une fois démoulé et avant d'être taillé.



Figure 57 : le joint de silicone taillé et le tout mis en place dans l'embout.

II.e. Concept d'embout « nu »

Il s'agit là d'améliorer le modèle d'Arie Pappot en diminuant le diamètre de l'ouverture et en utilisant la tension superficielle de l'*électrolyte* pour éviter l'épanchement. La forme des lèvres (fig.58) pourrait jouer ici un rôle important pour la formation de gouttes restant solidaires de l'ouverture. Il reste que la pression exercée par l'utilisateur sur la goutte peut amener celle-ci à s'étaler.

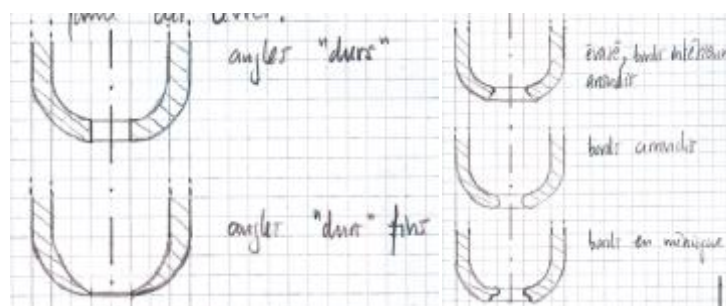


Figure 58 : exemples de lèvres droites à différentes épaisseurs (gauche) ou arrondies de différentes formes (droite).

Manifestement, les angles durs auront tendance à « couper » la goutte plutôt que de contribuer à sa formation. De même pour des lèvres trop fines. L'idée serait donc de privilégier des lèvres plutôt épaisses aux bords arrondis. La dernière version en bas à droite de la figure précédente est celle qui semble le mieux pouvoir contribuer à la formation de gouttes, mais la chose reste à vérifier par des tests.

Une autre idée dans la gamme des embouts « nus » et suggérée par Tobias Schenkel était de concevoir un embout recevant les tuyaux d'alimentation en *électrolyte* ainsi que les *électrodes* dans des canaux adaptés, le tout débouchant dans une petite ouverture de moins de 5mm de diamètre pour quelques mm de haut, permettant de maintenir une goutte en contact de l'*ET* tout en évitant l'épanchement (fig.59).

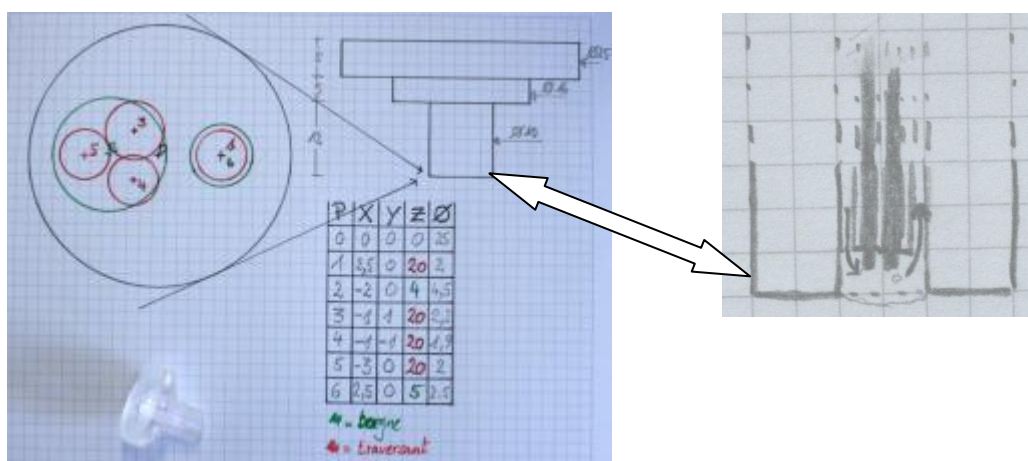


Figure 59 : le plan de conception de l'embout « nu » et un détail de l'ouverture censée maintenir une goutte d'*électrolyte* sans épanchement. Les tiges noircies représentent les *électrodes* et sont encadrées des trous d'alimentation en *électrolyte*.

Annexes III : procédures et préparations

III.a. Test de mise en solution d'ions

Objectifs

Déterminer si une solution tamponnée de NaNO_3 à 1% en masse voit sa conductibilité augmenter par la mise en solution d'ions du fait des matériaux utilisés pour la réalisation des *tampons*.

Matériel

- de quoi préparer la solution tamponnée de nitrate de sodium à 1% en masse (voir annexe III.g.) ;
- un bécher ou tube gradué en plastique de 50mL ;
- un *conductimètre* ;
- deux échantillons de chaque matériau tampon de 20x10x10mm approximativement ;
- des brucelles ;
- une plaque-chauffante ;
- une casserole.

Produits et solutions

- de quoi préparer la solution tamponnée de nitrate de sodium à 1% en masse (voir annexe III.g.).

Protocole

Préparer la solution tamponnée de nitrate de sodium à 1% en masse. En mesurer la conductibilité. Prendre un jeu d'échantillons de matériaux tampons et les bouillir (15 minutes) dans l'eau. Puis les presser et les rincer avec de l'eau déminéralisée.

Remplir le bécher en plastique ou tube gradué de 50mL avec la solution de NaNO_3 .

Immerger un échantillon de matériau *tampon* durant 15 minutes. Toutes les 5 minutes, prélever l'échantillon, le presser dans le bécher, mesurer la conductibilité, puis remettre l'échantillon pour les 5 minutes à venir.

Puis vider et nettoyer le bécher et recommencer la manipulation jusqu'à ce que tous les échantillons aient été testés.

Reprendre le test avec des échantillons non bouillis.

Comparer les résultats entre eux ainsi qu'entre matériaux bouillis et non-bouillis.

Résultats et discussion

Lors des tests effectués dans le cadre de notre travail sur les matériaux bouillis, la solution de NaNO_3 avait un pH de 4.20 pour une conductibilité de 11.81 mS/cm. Les résultats étaient les suivants :

1. Eponge cellulosique : blanc 11.81 mS/cm, 5 min. 11.82 mS/cm, 10 min. 11.82 mS/cm, 15 min. 11.87 mS/cm.
2. Coton toile : blanc 11.80 mS/cm. 5 min. 11.83 mS/cm, 10 min. 11.84 mS/cm, 15 min. 11.89 mS/cm.
3. Coton ouate : blanc 11.78 mS/cm, 5 min. 11.81 mS/cm, 10 min. 11.83 mS/cm, 15 min. 11.85 mS/cm.
4. Eponge naturelle levantine : blanc 11.80 mS/cm, 5 min. 11.81 mS/cm, 10 min. 11.84 mS/cm, 15 min. 11.88 mS/cm.
5. Eponge microporeuse : blanc 11.82 mS/cm, 5 min. 11.84 mS/cm, 10 min. 11.89 mS/cm, 15 min. 11.90 mS/cm.
6. Eponge latex : blanc 11.90 mS/cm, 5 min. 11.99 mS/cm, 10 min. 12.06 mS/cm, 15 min. 12.06 mS/cm.

Lors des tests effectués sur les matériaux non-bouillis, la solution de NaNO_3 avait un pH de 4.03 pour une conductibilité de 12.03 mS/cm, pour ce qui est des tests 1 à 4. Une nouvelle solution a dû être préparée pour les tests 5 et 6, de pH 3.96 et de conductibilité 11.39 mS/cm. Cela n'a pas une grande importance sur le test, puisque l'on s'intéresse à la différence de conductibilité entre le blanc et les tests sur 15 minutes.

1. Eponge naturelle levantine : blanc 12.03 mS/cm, 5 min. 12.66 mS/cm, 10 min. 12.72 mS/cm, 15 min. 12.80 mS/cm.
2. Eponge cellulosique : blanc 12.01 mS/cm, 5 min. 12.81 mS/cm, 10 min. 12.91 mS/cm, 15 min. 12.95 mS/cm.
3. Eponge microporeuse : blanc 12.17 mS/cm, 5 min. 12.31 mS/cm, 10 min. 12.31 mS/cm, 15 min. 12.42 mS/cm.
4. Eponge latex : blanc 12.14 mS/cm, 5 min. 12.17 mS/cm, 10 min. 12.26 mS/cm, 15 min. 12.28 mS/cm.
5. Coton toile : blanc 11.39 mS/cm, 5 min. 11.49 mS/cm, 10 min. 11.64 mS/cm, 15 min. 11.62 mS/cm.

6. Coton ouate : blanc 11.39 mS/cm, 5 min. 11.39 mS/cm, 10 min. 11.40 mS/cm, 15 min. 11.47 mS/cm.

Le tableau résumant les résultats en termes de différences de conductibilité figure dans le point 3.3.8. du corps principal (tableau 3).

III.b. Test de résistivité des matériaux tampons

Objectifs

Déterminer l'augmentation de la résistivité d'un système à deux *électrodes* selon les matériaux tampons utilisés pour classer ceux-ci, de celui qui modifie le moins la résistivité à celui qui la modifie le plus.

Matériel

- matériel nécessaire pour la préparation de la solution de sesqui-carbonate de sodium (voir annexe III.f.) ;
- un multimètre, des câbles et deux pinces crocodiles ;
- deux fils de cuivre (dans notre cas, 6.5mm de long pour 1.5mm de diamètre) ;
- de la bande adhésive ;
- une cloche ou un bécher ;
- un bécher de 100mL en plastique pour mesurer la résistivité du système à blanc ;
- de la ouate pour isoler le bécher ;
- des échantillons de matériaux tampons d'environ 20x10x10mm ;
- une pipette pasteur graduée ;
- outillage divers.

Produits et solutions

- 1dL de solution de sesqui-carbonate de sodium à 1% en masse (les *électrodes* utilisées étant en cuivre).

Protocole

Préparer la solution de sesqui-carbonate de sodium à 1% en suivant les consignes de l'annexe III.f. Solidariser les pinces crocodiles avec la bande adhésive. Les *électrodes* en cuivre qui y sont ensuite pincées doivent être placées à même hauteur et la distance les séparant doit être égale sur toute la

longueur. Cette distance doit être inférieure à la plus grande dimension des échantillons (20mm en l'occurrence).

Les pinces crocodiles sont branchées au multimètre par les câbles.

Les échantillons sont pré-perçés de deux trous de 5mm de profond correspondant au diamètre des *électrodes* et espacés de la même distance que les *électrodes* entre elles (fig.60).

Un test à blanc est réalisé, les *électrodes* étant trempées dans le bécher en plastique rempli avec la solution de sesqui-carbonate. Le multimètre est utilisé pour mesurer la différence de potentiel. Laisser celle-ci s  quilibrer jusqu   ce qu  elle atteigne moins d  un mV. Puis mesurer la résistivité de ce système sur 1 heure, en relevant les valeurs toutes les 15 minutes.

Ensuite, placer un échantillon sur les *  lectrodes*, l  mbiber d  1mL de solution à l  aide la pipette en mesurant aussitôt la différence de potentiel et placer la cloche par-dessus pour limiter l   vaporation. Si un grand bécher est utilisé, il est possible de laisser passer les câbles par le bec. Il faut par contre penser à obstruer cette ouverture avec par exemple du coton ouate. Si la différence de potentiel reste proche de 0, mesurer la résistivité sur 1 heure. Relever la valeur toutes les 15 minutes.

Recommencer cette opération avec chaque matériau tampon.

Résultats et discussion

Comparer les résultats et attribuer des notes en fonction. Dans notre cas, nous avons choisi d  attribuer la note de 4 pour le meilleur résultat. Puis les échantillons ont été regroupés lorsque les résultats étaient proches. Si 4 équivalait à une valeur supérieure à 4 fois la résistivité du système sans *tampon*, un score de 3 a été donné pour les matériaux multipliant par 8 ou 9 cette résistivité, de 2 pour celui qui la multipliait par 11 et de 0 pour celui qui empêchait toute mesure. Réaliser de nouveaux tests et enregistrer de nouvelles valeurs pourrait impliquer de revoir ces scores puisque leur attribution est comparative.

Dans notre cas, la solution de sesqui-carbonate avait un pH de 9.91 et une conductibilité de 12.34mS/cm. Le test à blanc a révélé les valeurs suivantes : 15 minutes = 64 kOhm ; 30 minutes = 58.2 kOhm ; 45 minutes = 62.2 kOhm ; 60 minutes = 64.7 kOhm. Valeurs relativement stables, quoiqu  apparemment influencées par les vibrations (du chronomètre comme des trains passant à proximité).



Figure 60 : préparation de l'échantillon d'éponge microporeuse à gauche, disposition sur les *électrodes* à droite et déposition de la solution qui forme une goutte en premier lieu (avant d'être absorbée).

III.c. Test d'abrasion par les matériaux tampons

Objectifs

Vérifier les propriétés abrasives des différents matériaux tampons, lorsqu'ils sont secs et lorsqu'ils sont humides, dans des conditions plus agressives que les conditions de traitement réelles.

Matériel

- coupons en argent 925 (autant que de matériaux tampons à tester) ;
- papiers/toiles abrasifs de grain s'échelonnant de 500 à 8000 (dans notre cas) ;
- microscope optique à lumière réfléchie (ici, Carl Zeiss Axiolab) ;
- appareil photo pouvant permettre la prise de photographies depuis le microscope ;
- échantillons de matériau tampon ;
- bande adhésive et marqueur ;
- pointeau ;
- règle ;
- bécher quelconque.

Produits et solutions

- acétone.

Protocole

Fixer des morceaux de papiers/toiles abrasifs de grains différents et progressifs (dans notre cas, 500, 1000, 4000 et 8000) sur une surface stable et plane à l'aide de bande adhésive. Abraser les coupons d'un côté, toujours dans la même direction en partant du papier au grain le plus grossier. S'aider

d'une règle, le long de laquelle faire glisser le coupon, pour s'assurer que les lignes de polissage soient bien droites.

Nettoyer le coupon poli en le trempant et le remuant dans l'acétone. Eventuellement le tapoter sur un papier absorbant ou un chiffon doux.

Coller un morceau de bande adhésive sur chaque coupon et y marquer le matériau tampon à tester.

Donner deux coups de pointeau (à la paume peut suffire, vu que l'argent est tendre) dans des zones distinctes de chaque coupon.

Prendre un cliché sous microscope centré sur le premier coup de pointeau.

Procéder à l'abrasion avec le matériau tampon sec concerné à la perpendiculaire des lignes de polissage, durant 1 minute sur la zone où se situe le premier coup de pointeau. Tâcher de reproduire la même force de la main lors de chaque nouveau test. Dans notre cas, la force appliquée varie entre 3 et 5 Newtons (selon tests de force comparable effectués sur une balance, correspondant à 3 à 15 fois la force exercée lors de l'utilisation du pinceau).

Prendre un cliché sous microscope centré sur le premier coup de pointeau après abrasion.

Prendre un cliché sous microscope centré sur le second coup de pointeau avant abrasion.

Procéder à nouveau à l'abrasion, mais avec le matériau tampon humide, sur la zone où se situe le second coup de pointeau.

Prendre un cliché sous microscope centré sur le second coup de pointeau après abrasion.

Comparer les clichés.

Recommencer jusqu'à ce que tous les matériaux aient été testés.

Résultats et discussion

Voir fig.61 à 84. Lors des comparaisons, faire attention à distinguer les rayures dues au matériau lui-même de celles dues aux impuretés présentes dans le matériau (poussières, etc.). Celles dues au matériau seront réparties de manière plus ou moins homogène sur la surface abrasée. Celles dues aux impuretés seront concentrées dans une zone et généralement plus marquées que les rayures inhérentes au matériau. Relever toutefois si un matériau produit un grand nombre de rayures dues à des impuretés. Un matériau n'occasionnant pas de rayures propres à lui-même, sec comme humide, et aucune ou peu de rayures parasites – tout en étant un matériau dense et aisé à purger des impuretés – obtiendra la note de 4. Un matériau n'occasionnant pas de rayures propres à lui-même mouillé et dont les rayures dues à des impuretés sont marginales et présentes essentiellement pour le test à sec, obtiendra la note de 3. Un matériau suivant le même critère mais occasionnant un nombre important de rayures parasites et étant difficile à purger de ses impuretés obtiendra la note de 2, voire de 1 si elles sont profondes. Un matériau occasionnant des rayures uniformément réparties et propres à lui-même une fois humidifié mais moins profondes que les lignes de polissage obtiendra la note de 1. Un matériau occasionnant des rayures propres à lui-même une fois humide et autant voire plus profondes que les lignes de polissage obtiendra la note de 0.

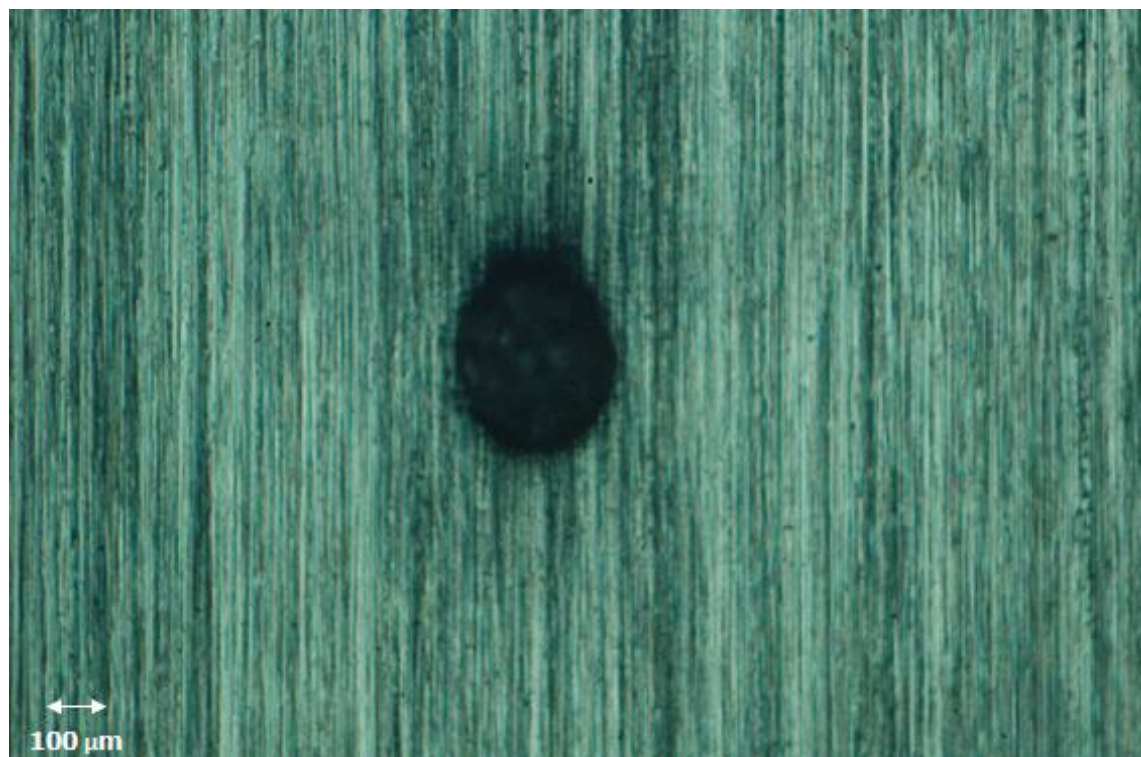


Figure 61 : coton toile à sec, avant.

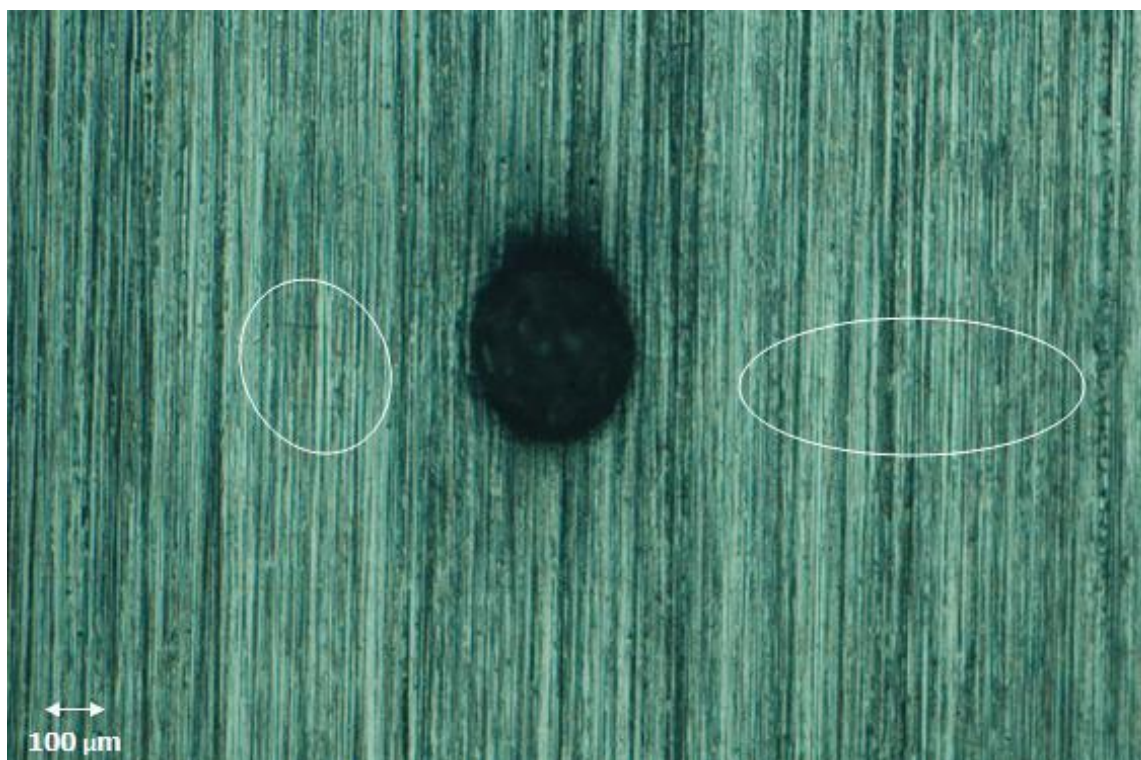


Figure 62 : coton toile à sec, après. Quelques rayures de faible profondeur.

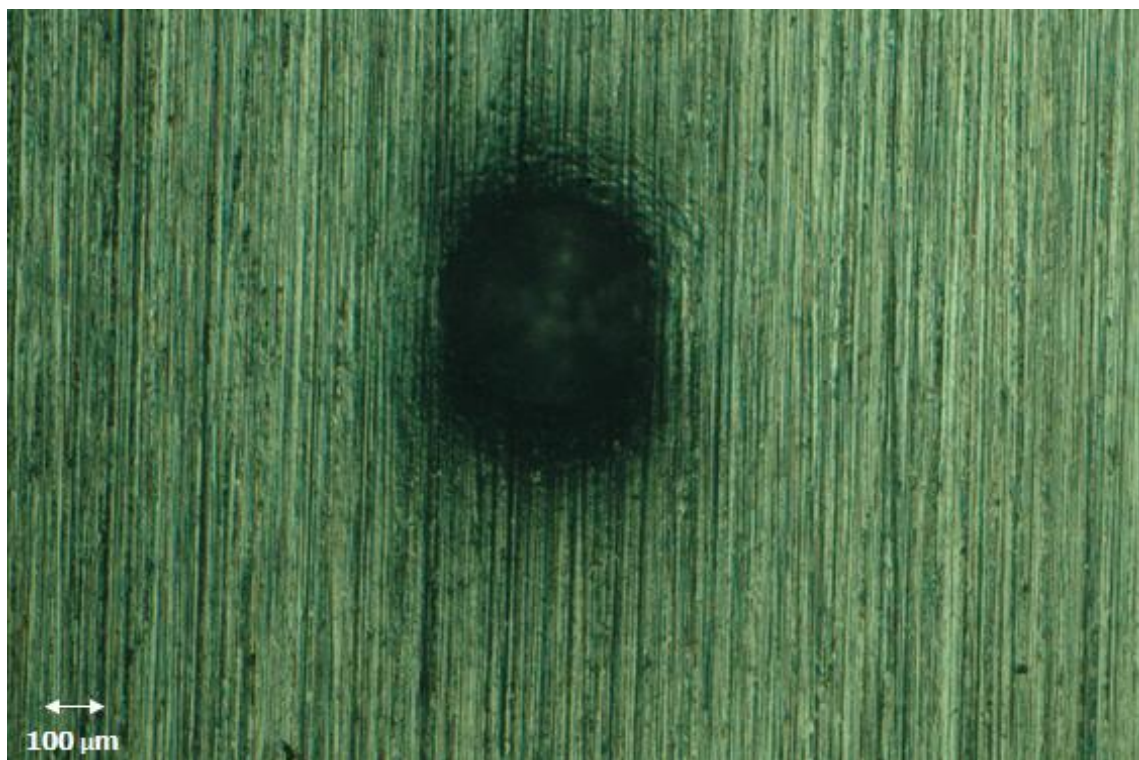


Figure 63 : coton toile, humide, avant.

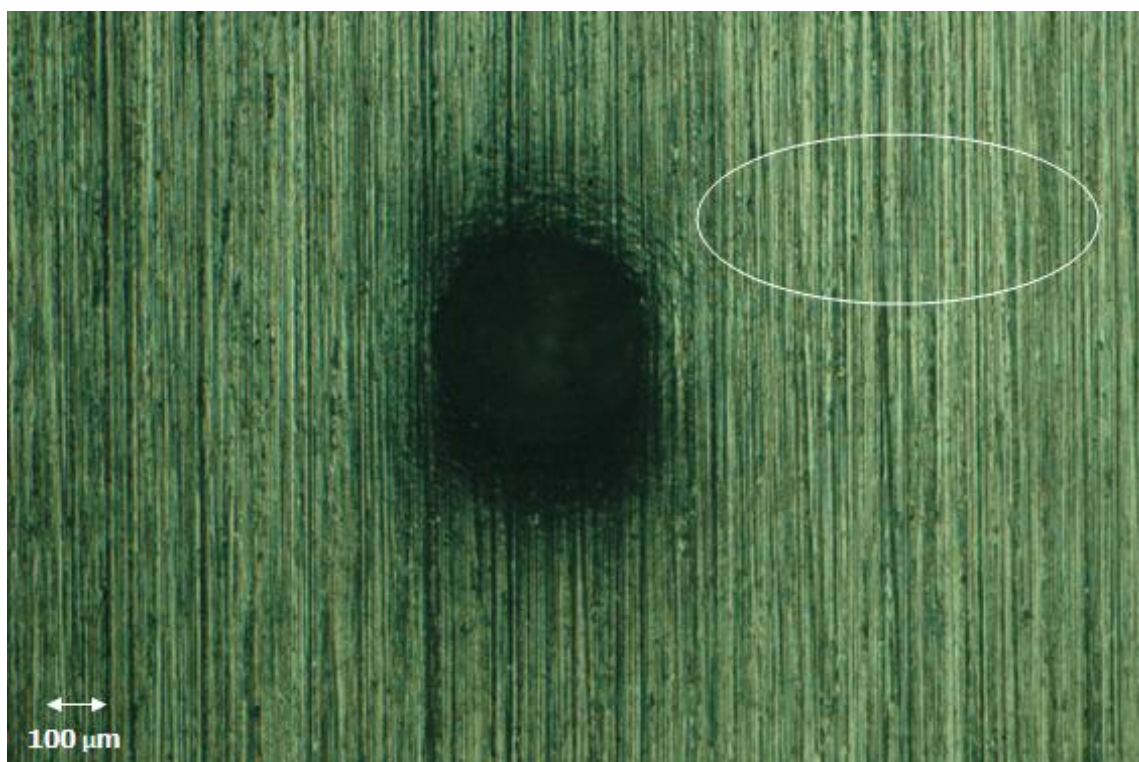


Figure 64 : coton toile, humide, après. Quelques rayures de faible profondeur.

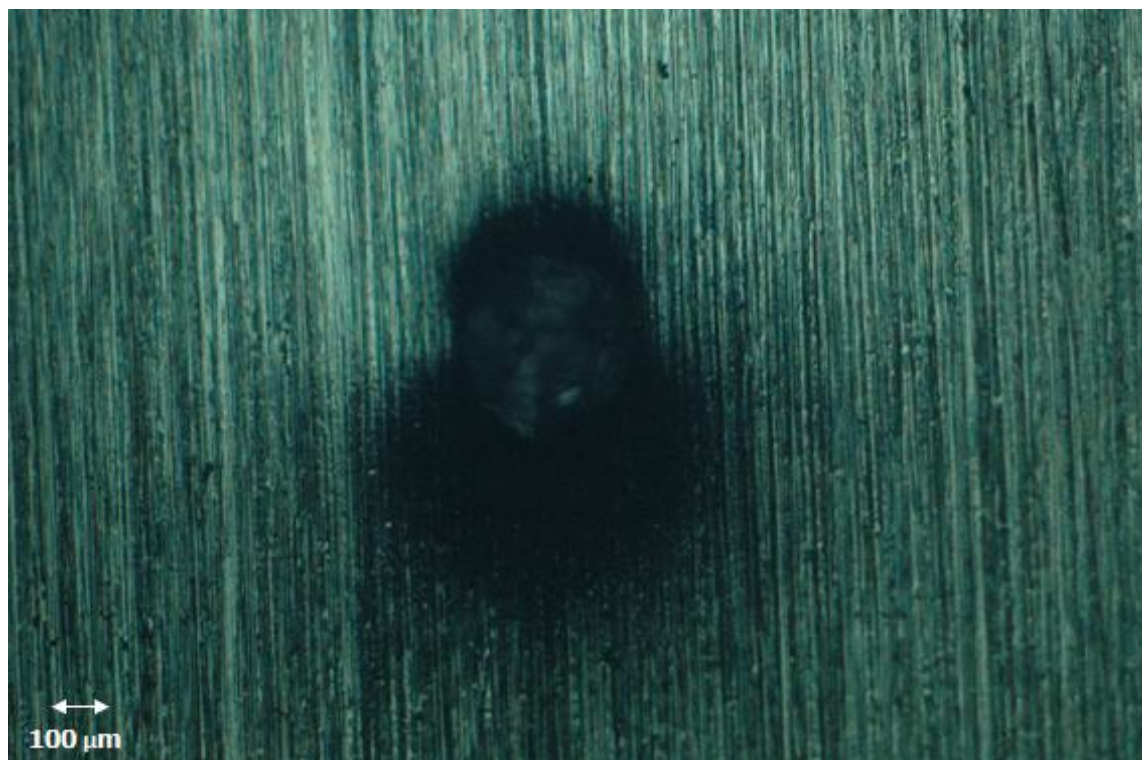


Figure 65 : coton ouate, à sec, avant.



Figure 66 : coton ouate, à sec, après. Quelques rayures de faible profondeur, concentrée en une zone, peut-être à cause d'une poussière prise dans la ouate.



Figure 67 : coton ouate, humide, avant.



Figure 68 : coton ouate, humide, après. Aucune marque.



Figure 69 : éponge cellulosique à sec, avant.

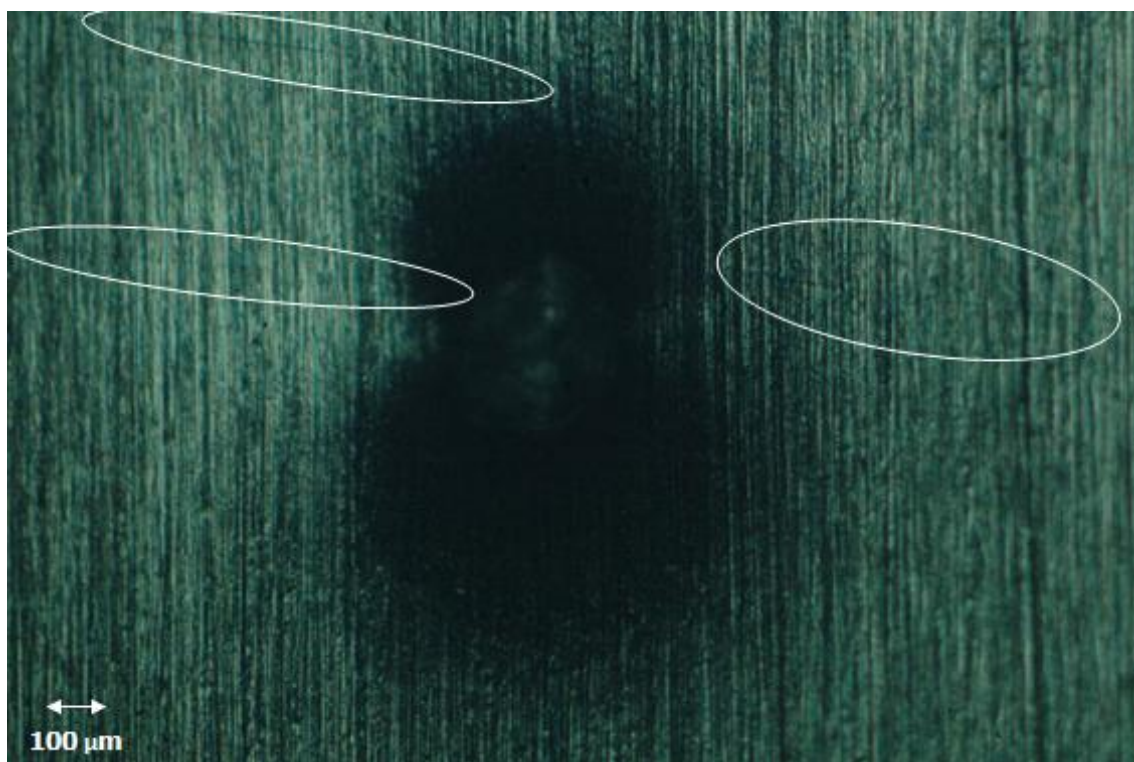


Figure 70 : éponge cellulosique, à sec, après. Quelques rayures probablement parasites.



Figure 71 : éponge cellulosique, humide, avant.



Figure 72 : éponge cellulosique, humide, après. Aucune rayure observée une fois l'éponge humide.

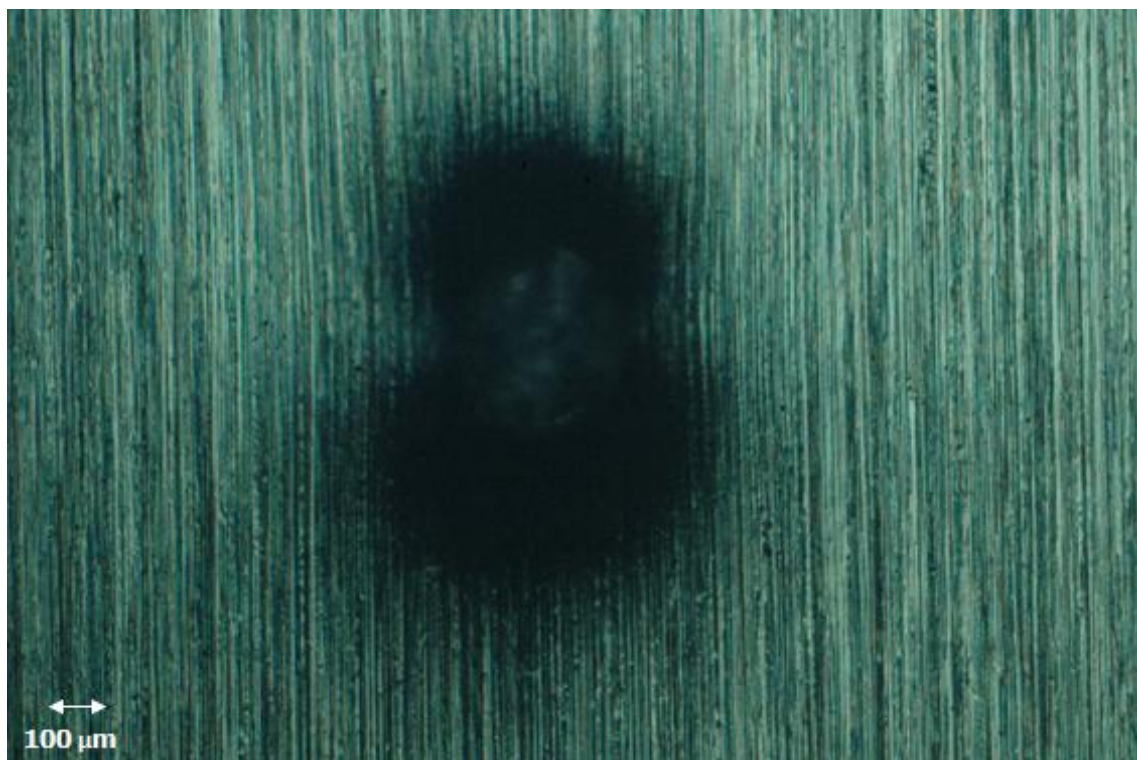


Figure 73 : éponge naturelle levantine, à sec, avant.

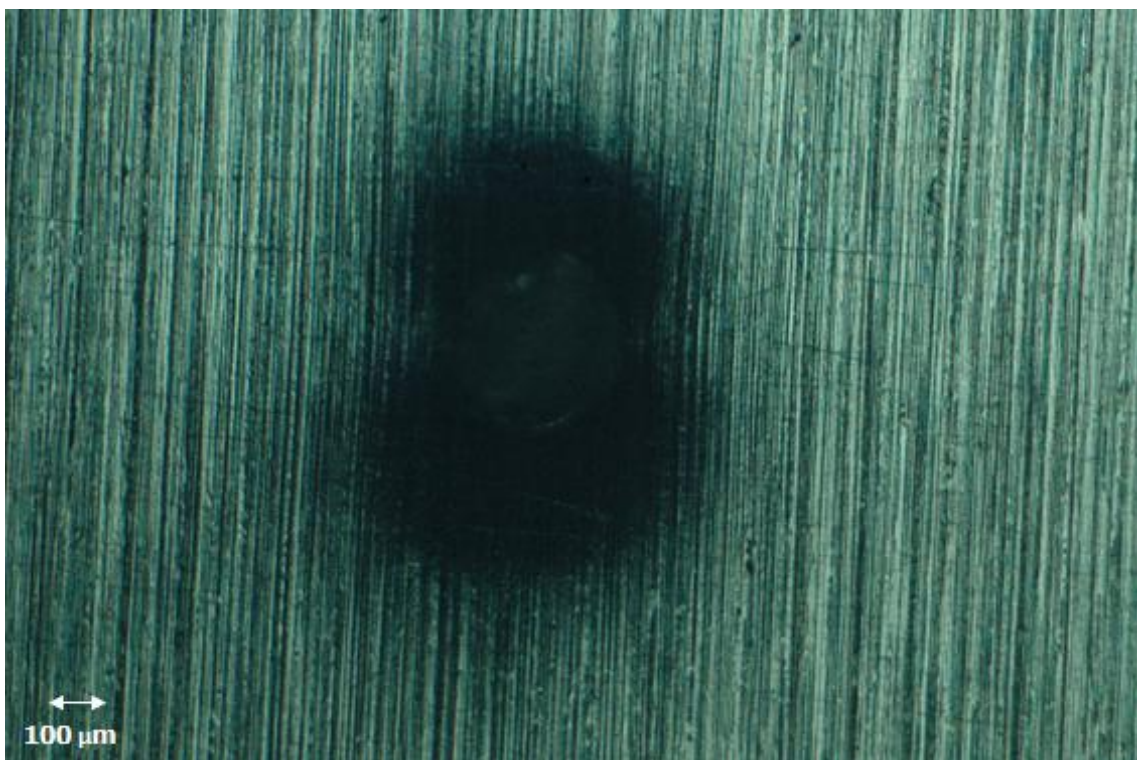


Figure 74 : éponge naturelle levantine, à sec, après. De nombreuses rayures uniformément réparties.



Figure 75 : éponge naturelle levantine, humide, avant.



Figure 76 : éponge naturelle levantine, humide, après. Quelques rayures.



Figure 77 : éponge microporeuse, à sec, avant.



Figure 78 : éponge microporeuse, à sec, après. Griffures profondes, peut-être parasites et nombreuses griffures peu profondes, surtout visibles dans la zone sombre du centre, au bas.



Figure 79 : éponge microporeuse, humide, avant.



Figure 80 : éponge microporeuse, humide, après. Aucune rayure supplémentaire.

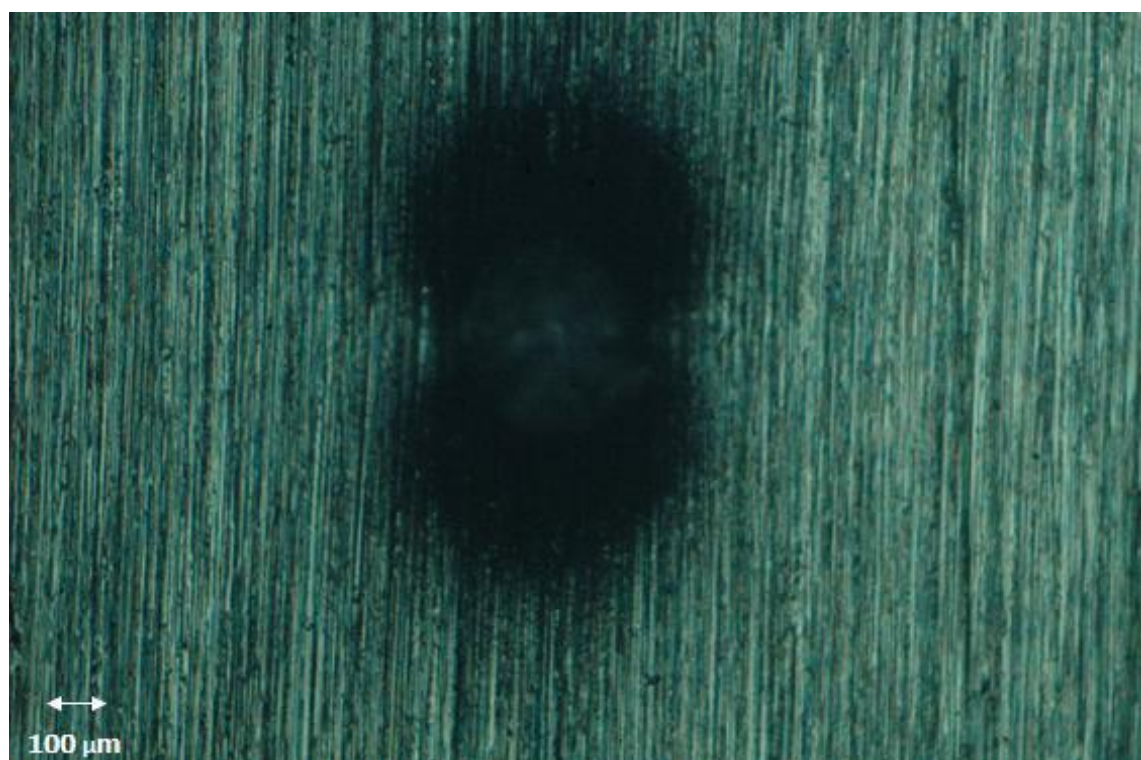


Figure 81 : éponge latex, à sec, avant.

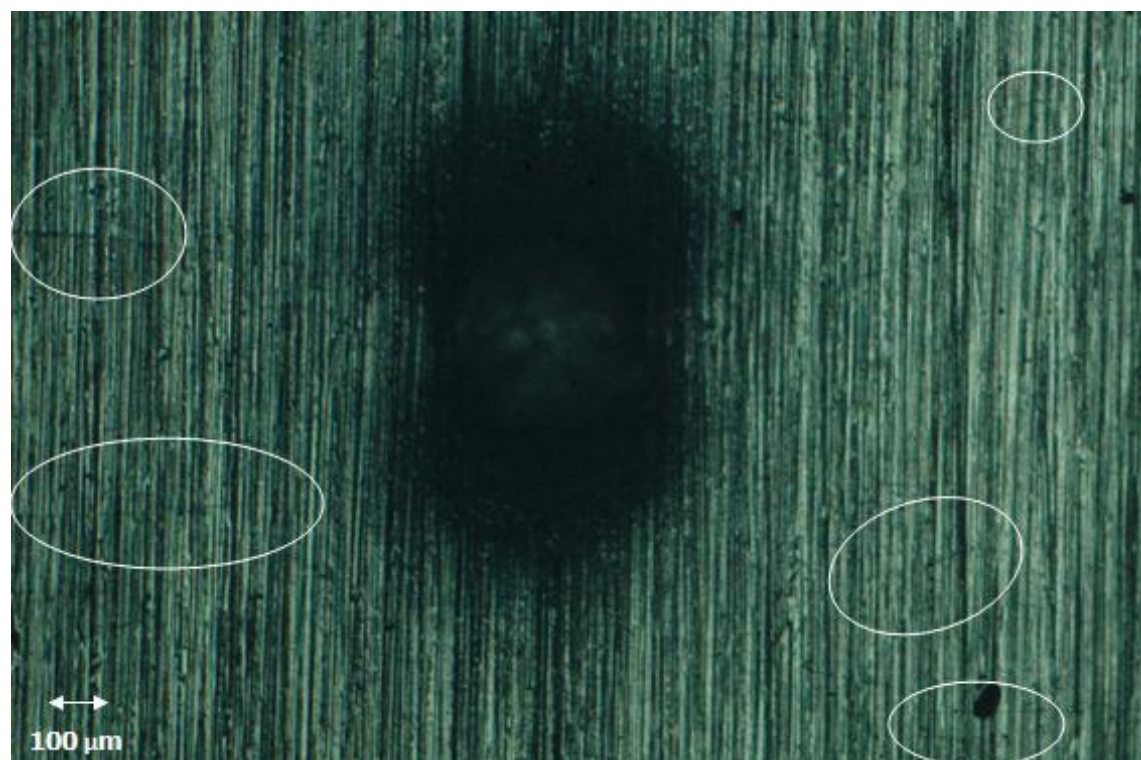


Figure 82 : éponge latex, à sec, après. Quelques rayures peu à moyennement profondes.

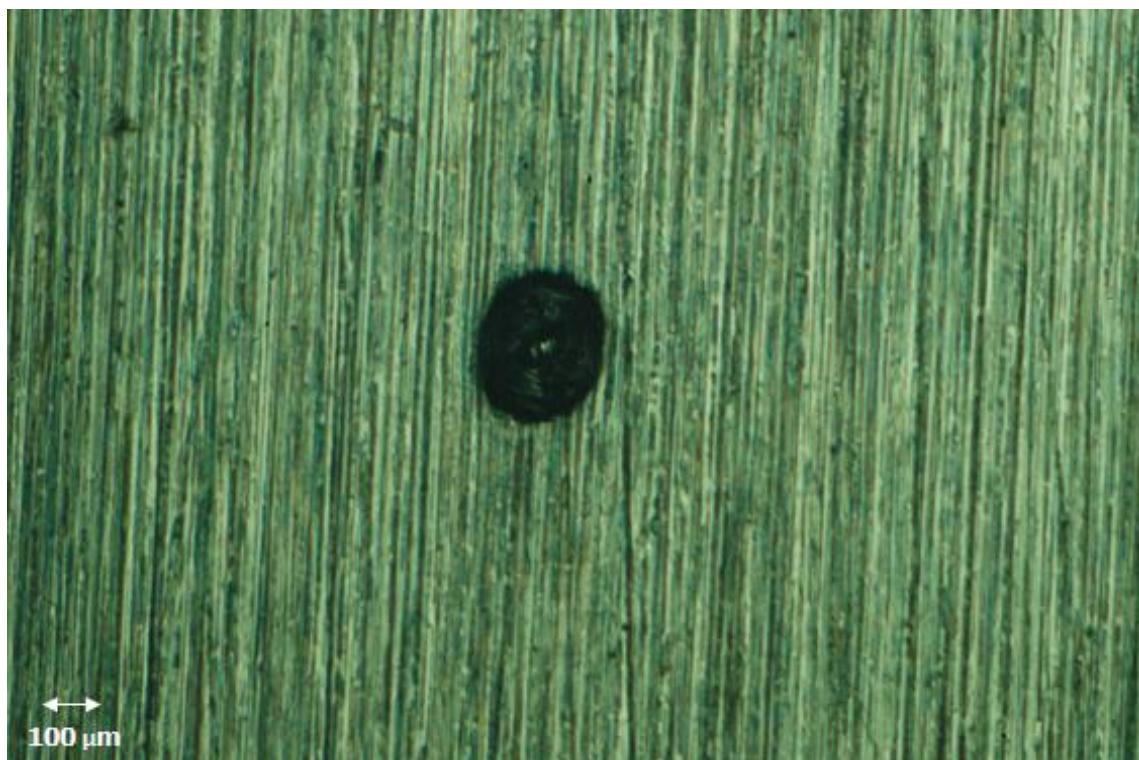


Figure 83 : éponge latex, humide, avant.

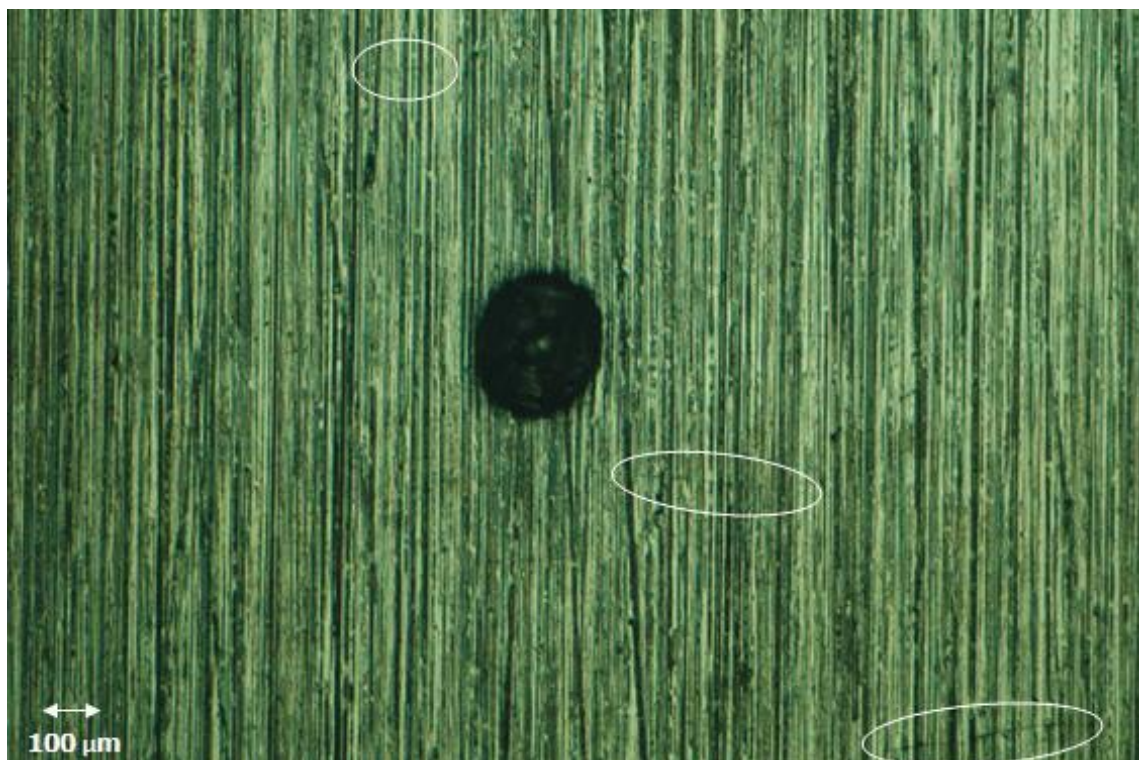


Figure 84 : éponge latex, humide, après. 2 griffures probablement parasites.

III.d. Renouvellement d'un liquide dans le tampon

Objectifs

Le but de cette expérience est d'observer la circulation de l'*électrolyte* et de s'assurer qu'en passant dans le *tampon*, il n'y stagne pas mais est évacué vers le récipient d'extraction, prouvant la capacité du système à renouveler l'*électrolyte*.

Matériel

- l'ensemble du pinceau et du *circuit électrolytique* ouvert sans la partie électrique (fig.84) ;
- une trompe à eau ;
- un robinet d'eau courante ;
- une balance (optionnel : pour mesurer le débit) ;
- l'embout à *tampon* massif et les différents *tampons* ;
- gobelet 30mL (ou plus).

Produits et solutions

- du bleu de bromophénol (quelques grains – moins de 0.01g – pour 30mL).

Protocole

Le bleu de bromophénol n'ayant une teinte bleu-violet qu'au-delà d'un pH de 4.5, on s'attend à ce que l'eau courante permette de réaliser cette expérience, son pH variant entre 5 et 8 selon la qualité de l'eau.

Une pointe de couteau de bleu de bromophénol est versée dans un gobelet (30mL) rempli d'eau, le tout mélangé jusqu'à obtention d'un liquide bleu-violet.

Le *circuit électrolytique* est mis en marche jusqu'à l'obtention d'un équilibre, avec le premier *tampon* à tester.

Utiliser éventuellement une balance pour calculer le débit à l'extraction pour la documentation. Tenter d'établir un débit suffisant pour que les gouttes perlant dans l'extraction soient à la limite de former un fil continu. Ce « moment transitoire » permet de déterminer par la suite si l'on a un même débit, sans avoir à utiliser la balance pour le mesurer (c'est ainsi qu'il a été fait dans notre cas).

Evidemment, cela implique de ne pas changer de diamètre de tube d'extraction entre deux tests.

Puis pour chaque *tampon*, mettre celui-ci au contact du liquide coloré. Evaluer le temps nécessaire pour voir le liquide arriver dans le récipient d'extraction.

Résultats et discussion

Comparer les résultats des *tampons* et attribuer les notes. Tant qu'un matériau n'empêche pas le colorant de parvenir à bon port en plus de deux minutes, la note ne devrait pas être inférieure à 2.

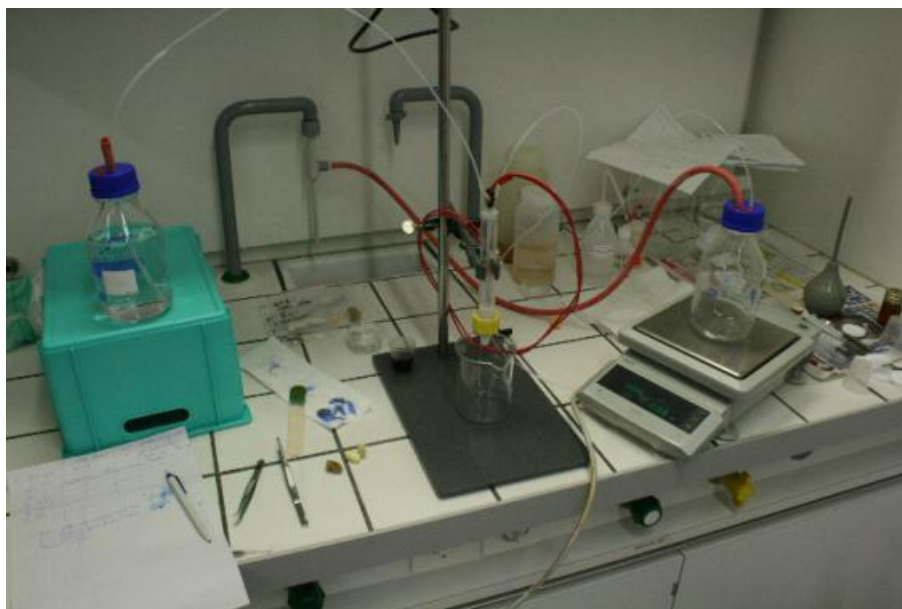


Figure 85 : le système d'alimentation du pinceau tel qu'utilisé pour ces tests.

Les clichés suivants (fig.86 à 91) illustrent les résultats obtenus pour les différents matériaux tels que décrits dans le chapitre 3 :

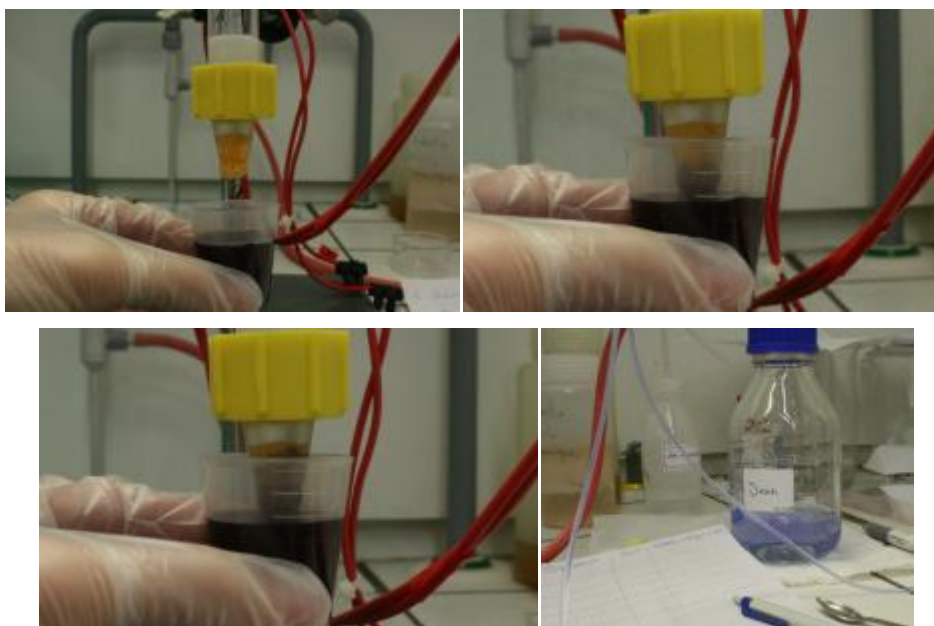


Figure 86 : renouvellement d'un liquide avec l'éponge cellulosique.

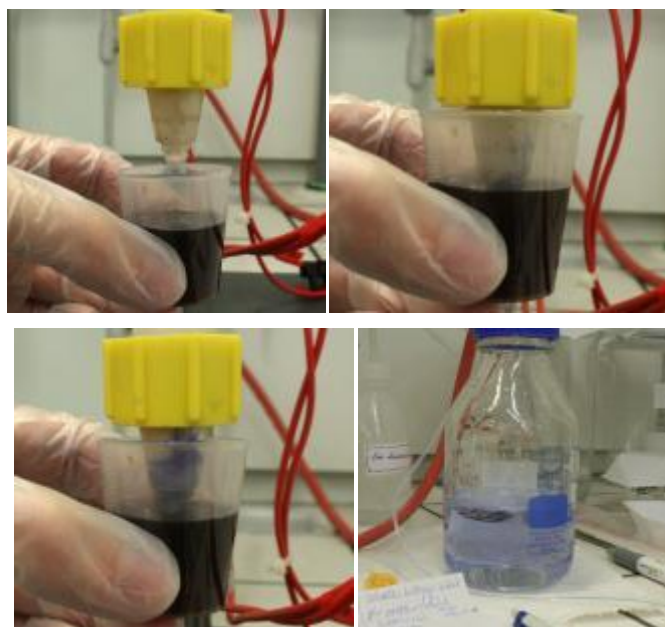


Figure 87 : renouvellement d'un liquide avec la toile de coton.

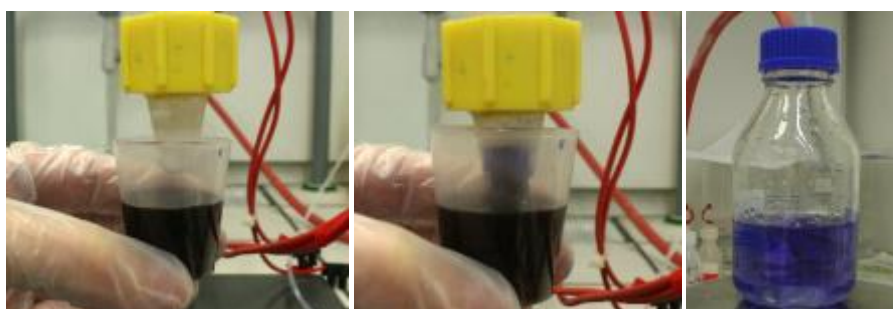


Figure 88 : renouvellement d'un liquide avec le coton ouate.



Figure 89 : renouvellement d'un liquide avec l'éponge *lévantine*.

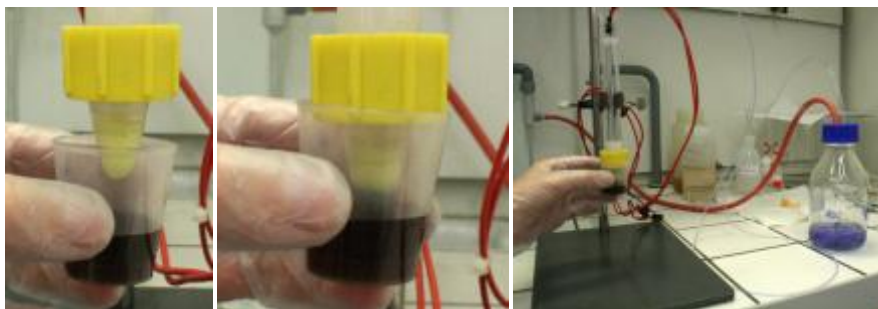


Figure 90 : renouvellement d'un liquide avec l'éponge microporeuse.



Figure 91 : renouvellement d'un liquide avec l'éponge en latex.

III.e. Réalisation de coupons en argent terni

Objectifs

Afin de faire des séries de tests d'embouts pour un pinceau électrolytique, il faut pouvoir disposer d'objets en argent terni. Si l'on n'a pas la chance d'avoir à portée de main de l'argenterie mal bien ternie comme dans notre cas, il faut réaliser des coupons. Sur le sujet, plusieurs techniques existent. L'une d'entre elles est le vieillissement accéléré à l'étuve en présence de soufre. D'autres sont les recettes chimiques pour l'obtention d'une coloration du métal.

Matériel pour le vieillissement à l'étuve

- Des coupons d'argent 925 ou de métal plaqué argent pur.
- Des bocaux ou éprouvettes pour réaliser des chambres dans lesquelles placer les coupons.
- Un système de fermeture adapté aux bocaux ou éprouvettes (joint caoutchouc ou stopper silicone).
- De quoi percer les coupons pour y passer un fil.
- Un fil de cuivre pour suspendre les coupons.
- Une microsableuse.

- Une étuve.

Matériel pour les recettes chimiques

- Des coupons d'argent 925 ou de métal plaqué argent pur.
- Un récipient en verre ou pyrex pouvant contenir plus d'un litre de solution.
- Des gants plastiques.
- Une plaque chauffante.
- Un agitateur (n'est pas évoqué par les auteurs de ces recettes, mais cela peut toujours être utile).
- De quoi percer les coupons pour y passer un fil.
- De quoi suspendre les coupons pour les laisser sécher (si possible un fil quelconque).
- Une microsableuse.
- Une hotte d'aspiration.

Produits et solutions

- De l'eau de ville (les recettes ne précisant pas qu'elle doit être déminéralisée).
- Un solvant organique pour dégraisser les coupons.

1. Sulfure de baryum⁷⁰ :

Pour 1L d'eau :

- 5g. de sulfure de baryum.

2. Sulfure de sodium et trisulfure d'antimoine⁷¹ :

Pour 1L d'eau :

- 50g. de sulfure de sodium.
- 50g. de trisulfure d'antimoine.
- 100 cm³ d'acide acétique à 10%.

⁷⁰ Hughes and Rowe, 1991, p.318.

⁷¹ Ibidem, p.319.

3. Sulfate de potassium⁷² :

Pour 1L d'eau :

- 3g. de sulfate de potassium.
- 6g. de carbonate d'ammonium.

Protocole pour le vieillissement à l'étuve

Nettoyer et dégraisser les bords utilisés pour le vieillissement à l'étuve. Préparer ensuite les coupons en les dégraissant puis en les abrasant régulièrement à l'aide d'une microableuse. Il est important d'obtenir durant cette étape des résultats proches, voire identiques. Raison pour laquelle il faut impérativement utiliser le même abrasif pour tous les échantillons, ainsi que les mêmes réglages de débit, pression et de distance de la buse par rapport au coupon. Le but de cette étape est de rendre la surface des coupons plus réactive. Puis la plaquette – préalablement trouée en son sommet – est placée sur un support en fil de cuivre et disposée à l'intérieur du bocal. Quelques mL d'eau sont ajoutés au fond de celui-ci en prenant soin de ne pas toucher la plaquette. Un matériau contenant du soufre (ou du soufre pur) est ajouté au fond du bocal. Une section de tuyau, un joint ou une gomme en caoutchouc peuvent faire l'affaire. Mais ils doivent être neufs et placés au sortir de leur emballage, afin de s'assurer que la concentration en soufre soit optimale. Idéalement, le même matériau devrait être débité en plusieurs morceaux pour les différents bords, plutôt que d'utiliser chaque fois un matériau différent (ce qui pourrait générer des différences d'un échantillon à l'autre). Les bords sont ensuite refermés et placés à 60°C dans l'étuve pour 28 jours⁷³.

Protocole pour les recettes chimiques

1. Sulfure de baryum⁷⁴ :

Préparer la solution de sulfure de baryum à l'aide de l'agitateur. Immerger le coupon dans la solution froide durant 10 à 15 minutes. Lorsqu'une coloration brun sombre apparaît, retirer l'objet de la solution. Le laver ensuite à l'eau froide et le mettre à sécher à l'air (sec).

2. Sulfure de sodium et trisulfure d'antimoine⁷⁵ :

Procéder impérativement sous hotte d'aspiration. Dissoudre le sulfure de sodium et le trisulfure d'antimoine dans l'eau, le bécher étant placé sur un agitateur magnétique. Chauffer la solution à 50°C. Ajouter l'acide acétique juste avant l'utilisation de la solution. A l'aide d'une brosse en laiton enduite de solution, « peindre » la surface du coupon et la rincer à l'eau chaude. Renouveler

⁷² Hughes and Rowe, 1991, p.322.

⁷³ Ce protocole est tiré de: TJA, 2009-2010 [non publié].

⁷⁴ Hughes and Rowe, 1991, p.318.

⁷⁵ Ibidem, p.319.

alternativement couches de solution et rinçage à l'eau chaude jusqu'à l'obtention d'une teinte brune. Rincer une dernière fois à l'eau chaude puis mettre à sécher à l'air (sec).

3. Sulfate de potassium⁷⁶ :

Préparer la solution à l'aide d'un agitateur, puis la chauffer à 50°C. Immerger le coupon dans la solution chaude. Il se colore en gris foncé mat. Laisser alors le coupon plusieurs minutes dans la solution, puis le retirer et le laver à l'eau chaude avant de le mettre à sécher à l'air (sec).

Résultats et discussion

La méthode à l'étuve offre l'avantage que l'on soit certain d'obtenir un ternissement représentatif de conditions de conservation en milieu pollué par les sulfures et qui réagisse normalement en cas d'*électrolyse*. Son inconvénient est de prendre près d'un mois pour être réalisé.

Les recettes chimiques sont utilisées pour obtenir des effets de coloration. Leur avantage est qu'elles ne prennent pas beaucoup de temps. Leurs inconvénients sont : qu'elles n'ont pas été testées dans le présent travail et que je ne saurais dire si le résultat permet de reproduire un ternissement représentatif et traitable par *électrolyse* ; qu'elles nécessitent l'utilisation de substances souvent toxiques. Je les ai toutefois ajoutées afin d'élargir la palette des possibilités. Bien d'autres recettes chimiques existent, mais j'ai sélectionné celles qui utilisaient essentiellement comme réactifs des substances soufrées.

III.f. Préparation d'une solution de sesqui-carbonate de sodium

Objectifs

Préparer une solution de sesqui-carbonate de sodium à 1% en masse (pour l'*électrolyse* de sulfures d'argent à l'aide d'une *CE* en acier inoxydable par exemple).

Matériel

- un bécher de capacité 1L ;
- une balance de précision 1/10^e de gramme minimum ;
- un agitateur et un poisson ;
- un *conductimètre* ;
- un pHmètre.

⁷⁶ Hughes and Rowe, 1991, p.322.

Produits et solutions

- carbonate de sodium décahydraté ;
- bicarbonate de sodium.

Protocole

Préparer 1L d'eau déminéralisée. Mesurer son pH.

Préparer 15g de carbonate de sodium décahydraté.

Préparer 4.4g de bicarbonate de sodium.

Mélanger le tout avec un poisson et un mélangeur.

Mesurer le pH et la conductibilité de la solution.

III.g. Préparation d'une solution de nitrate de sodium tamponnée

Objectifs

Préparer une solution de nitrate de sodium à 1% en masse, tamponnée par un mélange équimolaire d'acide acétique et d'acétate de sodium (pour l'*électrolyse* de sulfures d'argent à l'aide d'une *CE* en platine par exemple).

Matériel

- un bécher de capacité 1L ;
- une balance de précision 1mg minimum ;
- un agitateur et un poisson ;
- un *conductimètre* ;
- un pHmètre.

Produits et solutions

- nitrate de sodium ;
- acétate de sodium ;
- acide acétique 10^{-2} M.

Protocole

Préparer 1L d'eau déminéralisée. Mesurer son pH.

Préparer 10g de nitrate de sodium.

Préparer 0.036g d'acétate de sodium.

Préparer 10mL d'acide acétique 10^{-2} M.

Mélanger le tout avec un poisson et un mélangeur.

Mesurer le pH et la conductibilité de la solution.

Annexes IV : résultats des tests de tampons

Eponge cellulosique (fig.92) : matériau absorbant. **Durabilité** : bien que paraissant fragile lorsqu'elle est sèche, elle semble plutôt résistante une fois mouillée. **=3. Ergonomie** : l'alimentation en *électrolyte* est par moment irrégulière : on observe davantage de bulles dans le tuyau d'extraction et de manière moins régulière. Elles proviennent de l'air aspiré par le système. L'éponge croche légèrement à la surface de l'objet, mais pas autant que le latex. Elle s'adapte aussi légèrement moins bien aux reliefs que la toile de coton. **=3. Disponibilité** : on la trouve aisément en quincaillerie ou en pharmacie, pour un prix tournant autour des CHF 5.--. **= 4. Conception** : d'apparence sèche, l'éponge est assez souple et élastique sous la pression d'une lame, ce qui complique la tâche. Elle est toutefois plus facile à travailler que le latex. Elle est difficile à percer. **=2. Abrasion** : sèche comme humide, l'éponge cellulosique ne laisse pas de marques. **=4. Traitement** : la réduction des sulfures d'argent est clairement observable sur les courbes voltammétriques et se produit au même moment que la réduction lors du test à blanc. **=4. Résistivité** : le matériau quadruple la résistivité du système, ce qui est le meilleur score (multiplicateur le plus bas) sur l'ensemble des matériaux testés. **=4. Epanchement** : le *tampon* goutte plus facilement qu'avec la toile de coton. De même, le matériau ne dispose pas d'une porosité régulière, ce qui peut amener son comportement à différer d'un spécimen de *tampon* à un autre. **=2. Circulation** : de porosité plutôt ouverte, il est relativement difficile d'obtenir un bon équilibre. **=3. Saturation** : ne semble pas se salir à priori, facile à imbiber d'*électrolyte* et à presser dans un bécot-poubelle pour assurer le nettoyage. **=4.**



Figure 92 : de gauche à droite, une éponge cellulosique entamée, un *tampon* fabriqué à partir de ce matériau et une fois mis en place dans l'embout.

Toile de coton : matériau absorbant (fig.93). **Durabilité** : le *tampon* s'effiloche très vite (après plusieurs tests) et nécessite souvent des coups de ciseaux pour retirer les fils qui menacent de déposer un peu d'*électrolyte* hors de la zone d'application. Une légère amélioration possible serait de réaliser une couture en zigzag sur le pourtour de la bande avant de l'enrouler pour en faire un *tampon*. **=3. Ergonomie** : le *tampon* étant assez souple, permet d'épouser les reliefs. En revanche il

n'est pas assez souple pour s'adapter aux reliefs les plus fins. Très dense, il est difficile à placer dans l'embout et s'il n'est pas assez épais, il suffit d'une pression sur l'objet à traiter pour faire remonter le *tampon* dans l'embout. **=3. Disponibilité** : peut nécessiter de se rendre en mercerie, les textiles disponibles en supermarché étant rarement écrus. Prix négligeable (moins de CHF 10.-- le mètre linéaire en général). **=3. Conception** : compter une dizaine de minutes par embout. En revanche, difficile de conserver un vide au centre pour assurer une meilleure circulation de l'*électrolyte*. Même en enroulant la toile de coton autour d'une tige, le fait de coudre l'embout tend à le rendre plus compact. S'il est trop lâche, on court le risque de voir l'*électrolyte* passer trop facilement au travers du *tampon*. Enfin il est difficile de réaliser le bon diamètre, le matériau manquant de souplesse et devant donc être conçu plus précisément en fonction du diamètre de l'ouverture de l'embout que d'autres matériaux tampons. **=2. Abrasion** : sèche ou humide, la toile de coton ne laisse pas de marques. **=4. Traitement** : le matériau impose un léger retard pour la réduction, qui est toutefois efficace. **=3. Résistivité** : il s'agit du matériau imposant la plus grande augmentation de résistivité dans le système, soit 11 fois plus. Le test ayant été effectué avec une toile non bouillie, il faut toutefois relativiser ce nombre, quoique la compacité du matériau mis en forme est probablement en grande partie responsable de ce résultat. **=2. Epanchement** : assez stable une fois l'équilibre de circulation atteint. Mais le manque de souplesse du matériau peut l'amener à se déformer en n'épousant pas uniformément les lèvres de l'embout, ce qui peut entraîner la formation de gouttes. Cela est toutefois essentiellement un problème de mise en forme **=3. Circulation** : s'il est plus ou moins difficile pour obtenir un bon équilibre de la circulation de l'*électrolyte*, une fois l'équilibre atteint, le matériau se comporte parfaitement. **=4. Saturation** : le *tampon* se ternit légèrement, mais il peut être nettoyé en laissant l'*électrolyte* circuler un moment en maintenant le *tampon* sur une surface propre ou en le trempant dans un béccher annexe comprenant l'*électrolyte* propre. **=3.**



Figure 93 : de gauche à droite, le *tampon* de toile de coton en cours de fabrication, une fois mis en forme puis dans l'embout.

Coton ouate (fig.94): matériau absorbant. Réputé légèrement abrasif. **Durabilité** : tant qu'elle est mouillée, le coton ouate semble assez résistante. On court toutefois le risque qu'il s'accroche à une arête ou un clou et que le *tampon* ne s'endommage, laissant l'*électrolyte* perler. Sa forme peut varier

en cours de traitement aussi. **=1. Ergonomie** : un désavantage sérieux est le fait que le *tampon* s'enfonce dans l'embout sous la pression exercée contre l'objet, plus que pour tout autre *tampon*. Hormis cela, elle s'adapte relativement bien aux reliefs, mais est peut-être un peu trop molle et fuyante pour épouser les reliefs les plus fins. **=2. Disponibilité** : c'est de loin le plus accessible et le meilleur marché. **=4. Conception** : c'est de très loin le plus facile à « fabriquer » (5-20 secondes pour trouver la bonne taille et le rouler entre les doigts puis l'enfiler dans l'embout, contre 5-20 minutes pour chacun des autres *tampons*). **=4. Abrasion** : réputé légèrement abrasif, il ne le semble pourtant pas une fois mouillé. Même sec, les quelques rayures semblent davantage être l'œuvre de poussières ou impuretés prises dans les fibres que de propriétés inhérentes au matériau. **=4. Traitement** : le traitement est efficace mais accuse un léger retard par rapport au test à blanc. **=3. Résistivité** : l'un des meilleurs matériaux testés, multiplie tout de même par 8 la résistivité du système. **=3. Epanchement** : le coton retient l'*électrolyte* plus ou moins bien, un peu mieux que l'éponge cellulosique. Cela dépend apparemment aussi de la pression qui lui a été occasionnée lors de la mise en forme. **=3. Circulation** : très poreux, le coton ouate rend difficile l'obtention d'un équilibre dans le *circuit d'électrolyte*. **=2. Saturation** : le *tampon* ne semble pas se ternir. A priori l'*électrolyte* doit circuler plus aisément dans ce *tampon* et donc empêcher le ternissement. Le coton ouate est facile à imbiber d'*électrolyte* et à presser dans un bécher-poubelle pour assurer le nettoyage. **=4.**



Figure 94 : ouate cosmétique et *tampon* de ouate disposé dans l'embout.

Eponge naturelle levantine (fig.95 et 96) : matériau absorbant constitué de spongine, une protéine collagène iodée riche en glycine et en ponts disulfure, résistante aux acides et bases dilués⁷⁷. **Durabilité** : semble très résistant, très difficile à déchirer. **=4. Ergonomie** : l'éponge étant très souple et constituée de fibres fines, elle permet d'épouser idéalement les reliefs. Elle offre par contre peu de résistance à la pression lors de l'utilisation du pinceau et peut remonter dans l'embout si elle n'est pas assez large et comprimée **=3. Disponibilité** : difficile à trouver et moyennement coûteuse

⁷⁷ Mer et littoral [en ligne]. Wikipédia, la spongine [en ligne]. Meyer [en ligne].

(CHF 1.35 le gramme chez Bodmer Ton AG, Einsiedeln). Compter 1 gramme par *tampon* à réaliser, plus une marge pour s'assurer que l'éponge ne comporte pas de défaut gênant (vide important, morceau de coquillage, sable ou corail pris dans les fibres, etc.). **=2. Conception** : le gros problème de l'éponge naturelle est la variation de son volume et de sa forme en fonction de la quantité de liquide qu'elle contient. Ce n'est pas un problème en cours de traitement, mais bien pour la fabrication du *tampon*, car la forme qu'on cherche à lui donner n'est jamais sa forme finale. **=2. Abrasion** : malheureusement, le matériau s'avère abrasif, sec comme humide. Les rayures une fois humides semblent être essentiellement dues à des impuretés, mais s'en débarrasser est compliqué du fait de la structure fibreuse très entremêlée du matériau. **=2. Traitement** : si elle est bien mouillée, le nettoyage est quasi-instantané. Sa courbe voltammétrique n'affiche aucun retard par rapport au test à blanc. **=4. Résistivité** : score proche de la toile de coton, avec une résistivité du système multipliée par 9. **=2. Epanchement** : le *tampon* goutte plus facilement qu'avec la toile de coton, mais moins qu'avec l'éponge cellulosique. Dans tous les cas il est possible d'obtenir un équilibre sans trop courir le risque d'un épanchement. **=3. Circulation** : le contrôle de l'alimentation en *électrolyte* est plus difficile qu'avec les précédents *tampons* à cause de sa très grande porosité, mais avec un peu d'entraînement, semble plus fin et précis : le changement d'apparence très net (coloration) de l'éponge en fonction de la quantité d'*électrolyte* qu'elle retient est un indice très utile (fig.95, centre et droite). **=3. Saturation** : ne semble pas se saturer, peut-être du fait de sa porosité ouverte permettant une meilleure circulation de l'*électrolyte*. Elle est facile à imbiber d'*électrolyte* et à presser dans un bécher-poubelle pour en assurer le nettoyage. **=4.**

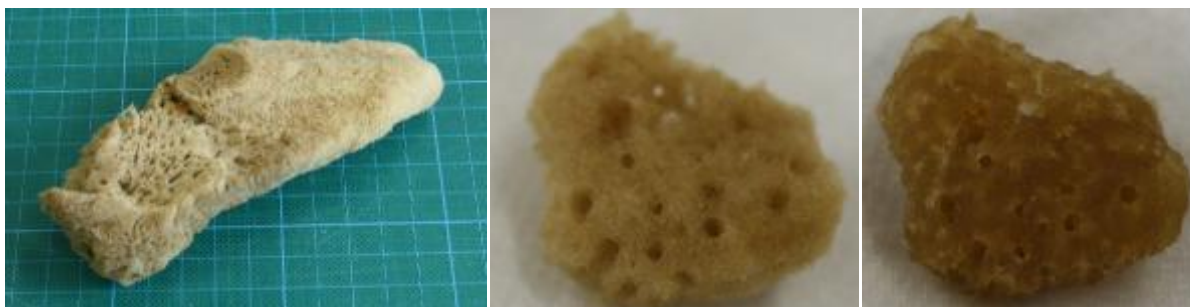


Figure 95 : à gauche l'*éponge levantine*. Au milieu un *tampon* déformé presque sec. A droite le même *tampon* humide. Le changement de couleur permet d'évaluer le niveau de saturation en *électrolyte* de ce volume.

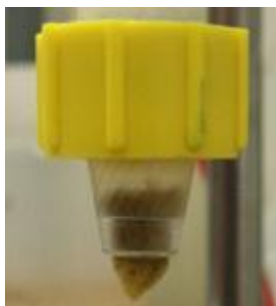


Figure 96 : le *tampon* en éponge naturelle dans l'embout du pinceau.

Eponge microporeuse (fig.97 et 98) : matériau absorbant. **Durabilité** : apparemment très résistante. **=4. Ergonomie** : facile d'utilisation, s'adapte bien aux reliefs grossiers, un peu moins aux plus fins du fait de sa densité. Le contrôle de l'apport en *électrolyte* permet toutefois de l'utiliser dans toutes les directions. **=3. Disponibilité** : peut-être pas disponible en grande surface, elle l'est tout de même dans les quincailleries et magasins de bricolage et particulièrement bon marché (aux alentours de CHF 2.--). **=3. Conception** : ce type de *tampon* présente l'avantage d'être facile à mettre en forme lorsqu'il est sec puisqu'il est rigide dans cet état. L'inconvénient est par contre qu'il faut le laisser tremper dans un liquide (de préférence l'*électrolyte*) environ 5 à 10 minutes avant utilisation (davantage si le volume est plus important) pour qu'il devienne mou. **=4. Abrasion** : si le matériau est abrasif lorsqu'il est sec, il ne l'est plus du tout lorsqu'il est humide. **=3. Traitement** : le traitement accuse un léger retard de tension sur le test à blanc. **=3. Résistivité** : l'éponge microporeuse est avec la cellulose le matériau modifiant le moins sensiblement la résistivité du système, la multipliant par 4 seulement. **=4. Epanchement** : le *tampon* reste très légèrement humide avec un bon réglage, pas suffisamment pour que la réaction soit optimale. Par contre, en pressant légèrement le *tampon*, on libère l'*électrolyte*. En relâchant, on absorbe l'*électrolyte*. L'épanchement est mieux contrôlé avec ce *tampon* qu'avec n'importe quel autre testé. **=4. Circulation** : le *tampon* ferme particulièrement bien l'embouchure. Par conséquent, on observe moins de bulles dans le tuyau d'extraction et le taux d'*électrolyte* aspiré semble plus stable, ce qui permet un réglage plus aisé de l'alimentation. **=4. Saturation** : se ternit légèrement. Le *tampon* se nettoie aisément en appliquant par intermittence des pressions sur celui-ci au contact d'une surface propre et en laissant l'*électrolyte* être absorbé entre deux pressions ou en le pressant dans un béccher d'*électrolyte* propre. Sur le long terme on observe tout de même un léger ternissement. **=3.**



Figure 97 : de gauche à droite, un morceau d'éponge microporeuse, un *tampon* taillé dans celle-ci, puis placé dans l'embout.

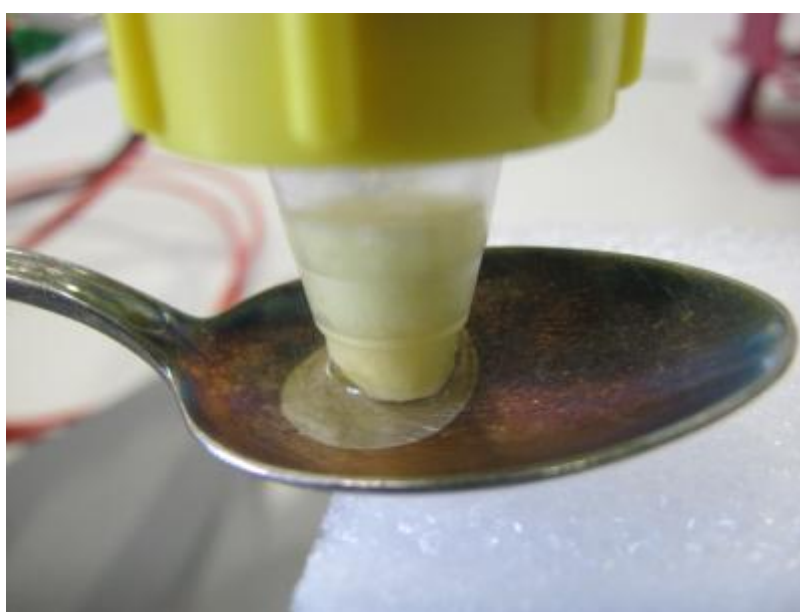


Figure 98 : test de nettoyage avec le *tampon* microporeux.

Eponge en latex (fig.99 et 100) : matériau hydrophobe, n'absorbe pas. **Durabilité** : très résistant. **=4. Ergonomie** : difficile de l'appliquer sur des reliefs. Promener le *tampon* sur l'objet pose problème à cause de la tendance du latex à coller sur la surface. Cela fait « sauter » le *tampon* sur l'objet au lieu de suivre un tracé uniforme en matière de contact. Cela a aussi tendance à déformer le *tampon* et à libérer de l'*électrolyte* lors des déplacements. Une application ponctuelle est donc préférable. **=1. Disponibilité** : il est nécessaire de le commander à des entreprises spécialisées dans le matériel utilisé pour la conservation-restauration. Sous l'appellation « Wallmaster » (100% latex, Lascaux Restauro), coûte CHF 21.50 la pièce (pour une grosse éponge rectangulaire) chez Lascaux Restauro. On peut toutefois en trouver pour nettement moins cher en Allemagne, chez Deffner&Johann, soit pour € 6.40. **=2. Conception** : bien que facile de le couper aux ciseaux, le matériau est élastique et se déforme sous la pression à la coupe. Difficile d'obtenir une forme maîtrisée. Il est difficile aussi de

le travailler au scalpel ou au cutter et plus encore d'évider le *tampon*. **=2. Abrasion** : le matériau n'est pas abrasif. **=4. Traitement** : la réduction est moins efficace qu'avec le coton. Elle n'est possible que par pression du *tampon* contre l'objet, de manière à libérer un filet d'*électrolyte* restant comme adsorbé en surface de l'éponge. De plus, les *voltammétries* réalisées au *potentiostat* n'ont rien donné, le matériau n'étant pas absorbant à moins d'être défectueux. **=1. Résistivité** : n'étant pas absorbant, le matériau ne permet pas de mesurer un impact sur la résistivité, qui est de ce fait infinie. **=0. Epanchement** : une observation macroscopique confirme que l'*électrolyte* ne trouve pas son chemin au travers du *tampon*, mais en perlant depuis les lèvres de l'embout en fonction de la pression exercée sur le *tampon* contre l'objet. Donc le *tampon* reste sec tant que la pression n'est pas suffisante. Le contact est réalisé en libérant l'*électrolyte* par pression du *tampon*, ce qui offre un contrôle relativement efficace. L'*électrolyte* peut être aspiré en appliquant une pression plus légère que pour le libérer (avec un bon équilibre de l'alimentation en *électrolyte*). **= 3. Saturation** : ne semble pas se salir. Comme la porosité de ce matériau semble fermée, il ne devrait pas se salir à l'intérieur et rester facile à nettoyer. **=4.**



Figure 99 : de gauche à droite, éponge wallmaster 100% latex⁷⁸, *tampon* réalisé à partir de cette éponge et une fois fixé à l'embout.



Figure 100 : une représentation de la caractéristique hydrophobique de ce type d'éponge lors d'une réaction de réduction avec *potentiostat*.

⁷⁸ Image tirée de www.deffner-johann.de.

Annexes V : protocole d'utilisation du pinceau en situation réelle

1. La première étape est de **se renseigner sur le potentiel auquel réduire les sulfures d'argent**. Ce potentiel peut varier d'un objet à l'autre, mais aussi d'une partie d'un objet à une autre partie, en fonction de la composition de l'argent qui a été utilisé. Ce potentiel doit être évalué avec le *tampon* qui doit être utilisé pour la réduction à l'aide d'un *potentiostat*. Ce point est important puisque le *tampon* lui-même va modifier ces paramètres en fonction de sa nature (densité, épaisseur et résistivité ajoutée). Enfin, les paramètres ainsi établis ne sont valables que si les *ER* et *CE* sont placées à même distance de l'objet – ainsi que l'une par rapport à l'autre – lors du traitement final que lors de l'évaluation du potentiel à atteindre pour obtenir la réduction.

Pour procéder à cette évaluation, il faut disposer de l'*électrolyte* qui sera utilisé lors du traitement. Cette solution dépend de la nature de la *CE* utilisée. Si cette dernière est en platine, on utilisera une solution de nitrate de sodium tamponnée à 1% en masse (annexe III.g.). Si elle est en acier inoxydable, on utilisera une solution de sesquicarbonate de sodium à 1% en masse (annexe III.f.).

Evidemment, l'objet doit préalablement être nettoyé de la poussière et des substances grasses qui pourraient le recouvrir avant de procéder à cette évaluation. Une brosse douce peut suffire, puis un rinçage avec de l'eau et un détergent neutre (anionique, éviter les produits industriels, qui peuvent contenir des phosphates et blanchisseurs) avant d'en frotter la surface avec un chiffon doux. Il est nécessaire de retirer les vernis et laques éventuelles avant traitement, que ce soit à l'aide de solvants ou de vapeur d'eau⁷⁹.

Une autre donnée à relever lors de cette évaluation est la valeur de potentiel à partir de laquelle on observe le bullage d'hydrogène. Cette limite ne doit jamais être atteinte en cours de traitement.

A titre d'information, la valeur de *potentiel d'abandon* de l'argent étant de +0.79V⁸⁰, il faut donc -0.79V sur le multimètre pour réaliser une réduction – sur de l'argent pur – par rapport à une *ER* de type *ESH*. Il faut ensuite tenir compte de la différence de potentiel entre l'*ER ESH* et l'*ER* de carbone utilisée. Pour du carbone fibreux de 1.5mm Ø, la différence est d'environ +0.235V+/-20mV d'après les mesures effectuées en comparaison d'une *ER* Ag/AgCl. Ag/AgCl⁸¹. Il faut donc s'attendre à devoir encore diminuer le potentiel d'autant. Pour une *électrode* de carbone vitreux de 2mm Ø, la différence est d'environ +0.285V. Théoriquement, le potentiel de réduction de l'alpha acanthite avec

⁷⁹ Costa, 2001, p.24.

⁸⁰ Bertholon, 2008 [non publié], p.2.

⁸¹ D'après Lacoutre [non publié], p.2, ainsi que des mesures comparatives effectuées par Romain Jeanneret.

cette dernière *électrode* serait donc de -1.075V. Mais cette valeur sera – encore une fois – modifiée par le *tampon*, l'éloignement des *électrodes* entre elles et la nature de l'alliage d'argent.

2. Puis procéder au montage du pinceau. Les tuyaux présents dans le pinceau électrolytique doivent être placés au-dessus des *électrodes* pour garantir que celles-ci soient entourées d'*électrolyte* et qu'un contact électrique se produit (fig.101, en haut à gauche). On peut jouer dans une certaine mesure sur la hauteur du tuyau d'apport par rapport à celui d'extraction. Placer le tuyau d'apport plus bas garantit un meilleur renouvellement, alors que le placer plus haut que l'extraction peut faciliter l'équilibrage du *circuit électrolytique*. L'embout est ensuite monté sur le pinceau après avoir placé le matériau tampon ainsi que le joint de silicone (fig.101). Faire attention à ne pas comprimer les *électrodes* à l'intérieur de l'embout à cause d'un *tampon* placé trop haut. Si les *électrodes* en métal peuvent supporter le choc en se déformant, celle en carbone a toutes les chances de se briser. Mieux vaut au besoin raccourcir le *tampon* ou le sortir davantage de l'embout.

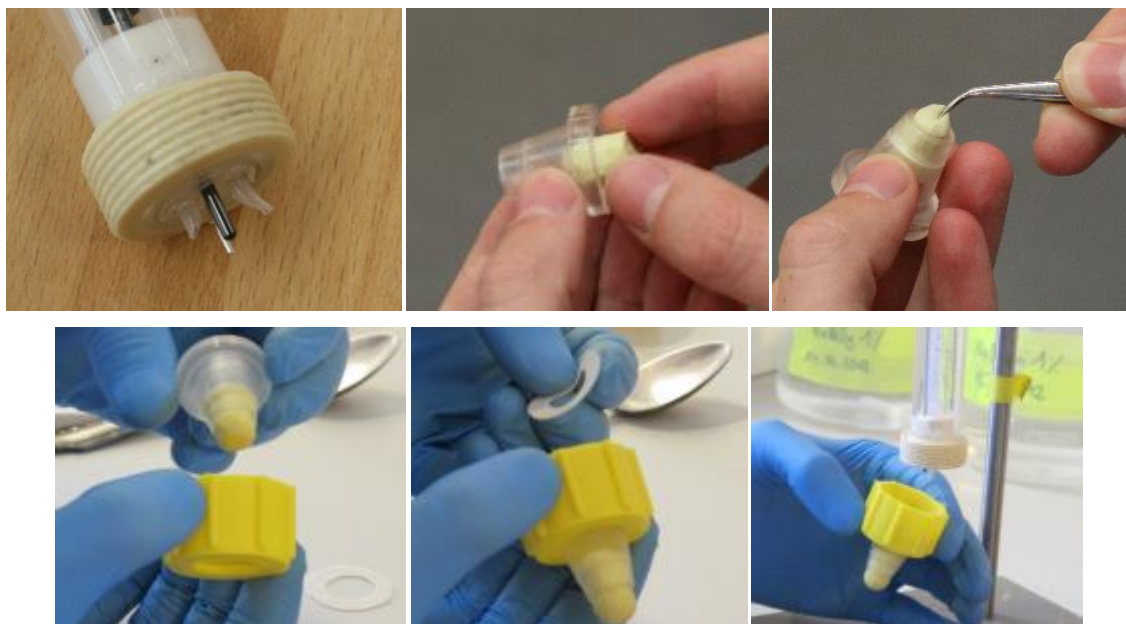


Figure 101 : montage de l'embout sur le pinceau. Les tuyaux d'alimentation en *électrolyte* sont d'abord placés légèrement au-dessus des *électrodes*. Puis le *tampon* est introduit dans l'embout, l'embout dans le bouchon, le joint placé par-dessus et le tout vissé sur le tube du pinceau.

3. Procéder au montage du système électrolytique. Nous avons utilisé plusieurs systèmes : l'un pour lequel la *sous-pression* est générée par une trompe à eau (fig.102). C'est le système le plus simple, mais le bruit généré par le robinet et la trompe sont incommodants et la consommation d'eau

élevée (2-3 litres par minute). Un autre système est de se servir d'une pompe à membrane⁸² – dans notre cas, une KNF Lab SIMDOS 10. On peut alors établir un **circuit ouvert**, où la pompe est branchée à l'aspiration entre le pinceau et l'extraction et où la *surpression* est établie par la force des poumons dans un tube relié à l'apport (que l'on peut élever par rapport au pinceau pour augmenter l'apport, fig.103). Ou un **circuit fermé**, où l'*électrolyte* n'est pas renouvelé mais réinjecté dans le système par la pompe placée en aspiration ou en propulsion entre le récipient d'*électrolyte* et le pinceau (fig.104). L'avantage de la pompe à membrane est son absence de bruit. L'inconvénient est son prix, de même que la nécessité de détendre de temps à autre l'air compris dans le système qui se tend progressivement, créant une *surpression* pouvant entraîner un épanchement d'*électrolyte*. Si les tuyaux reliant la pompe au pinceau et au récipient sont souples, il est de plus possible de limiter l'épanchement simplement en pinçant celui qui gère l'apport d'*électrolyte*.

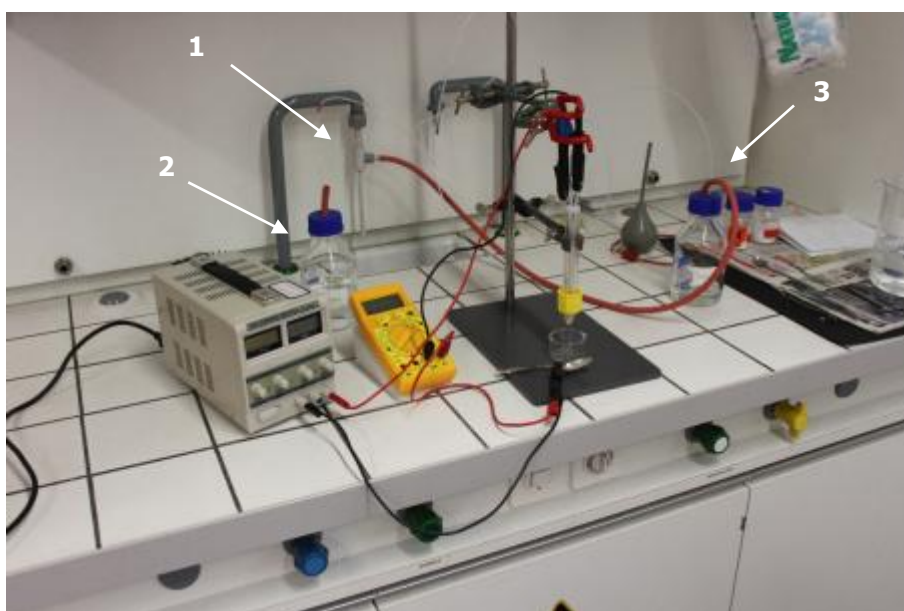


Figure 102 : *circuit ouvert* de pinceau électrolytique avec générateur, multimètre et trompe à eau [1].
L'*électrolyte* provient de [2] (par *surpression*), passe par l'embout et va en [3] (par *sous-pression*).

⁸² Une pompe péristaltique a aussi été testée par Romain Jeanneret mais ne satisfaisait pas nos attentes, étant trop difficile à amorcer à cause de l'air contenu dans le circuit électrolytique.

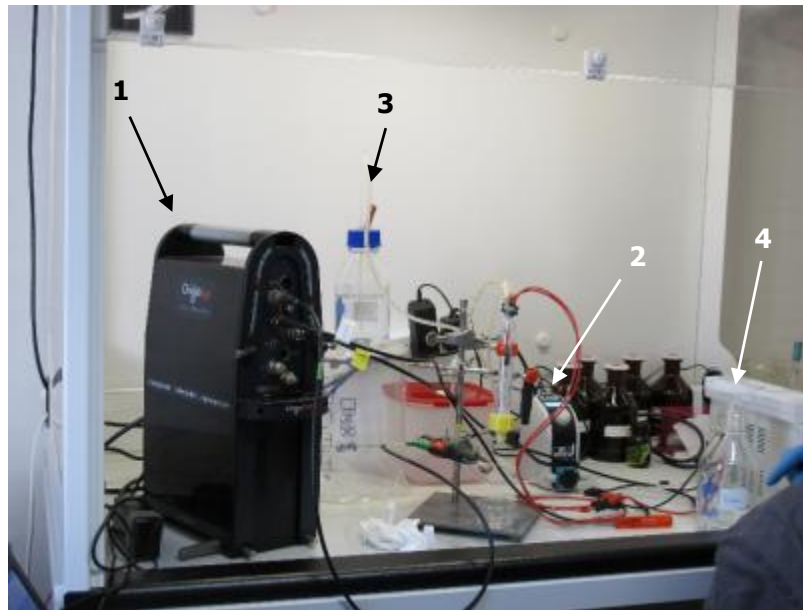


Figure 103 : *circuit ouvert* de pinceau électrolytique avec *potentiostat* [1] et pompe à membrane [2]. L'*électrolyte* provient de [3] (par *surpression*), passe par l'embout et va en [4] (grâce à la pompe).

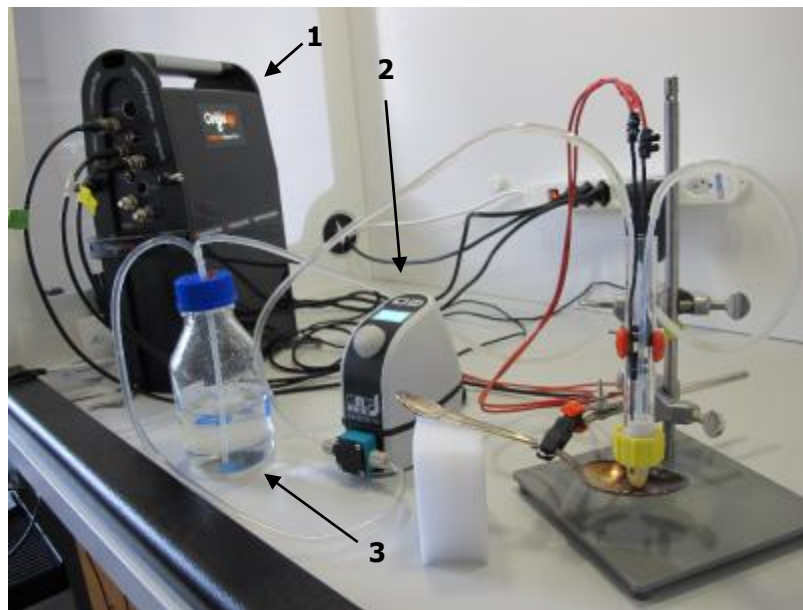


Figure 104 : *circuit fermé* de pinceau électrolytique avec *potentiostat* [1] et pompe à membrane [2]. L'*électrolyte* provient de [3], passe par l'embout et revient en [3], son mouvement étant à l'action de la pompe, ainsi qu'à la pression de l'air dans le circuit électrolytique.

4. Mise sous tension du système. Le système est mis sous tension à l'aide d'un générateur de tension et d'un multimètre en parallèle, ou d'un *potentiostat*. Les branchements à effectuer sont décrits dans les passages 1.3. et 3.3.1. du corps principal de ce travail. Si l'on utilise un *potentiostat*

(un OligaStat E200 dans notre cas), le potentiel à atteindre est réglé par le biais d'un logiciel sur un ordinateur relié à l'appareil. Si l'on utilise un générateur de tension, il suffit de régler les molettes de celui-ci jusqu'à mesurer sur le multimètre le potentiel souhaité – le pinceau doit être au contact de l'*ET* pour le mesurer adéquatement.

5. Réduction des espèces corrodées. Une fois le système sous tension et au bon potentiel, appliquer le pinceau sur la surface à traiter. Le *tampon* doit être suffisamment humide pour que l'on puisse observer un ménisque se former entre lui et la surface de l'*ET*. Si le ménisque croît trop en taille, régler l'arrivée d'*électrolyte* en pinçant sur le tuyau par exemple (fig.105 à gauche), ou en abaissant le récipient d'apport par rapport au pinceau. En **système clos**, il peut être nécessaire de dévisser légèrement le bouchon du récipient d'*électrolyte* pour détendre l'air contenu dans le système (puis revisser aussitôt le bouchon). Si au contraire le ménisque n'est pas observable mais que le récipient d'extraction se remplit, surélever le récipient d'apport par rapport au pinceau. Si un ménisque se forme au bon potentiel, la réduction aura lieu. Elle prendra plus ou moins de temps selon l'épaisseur des sulfures d'argent, ainsi qu'en fonction du relief de l'*ET*. Les parties gravées prennent beaucoup plus de temps à traiter à cause de la multiplication de la surface ainsi engendrée. Ainsi, le temps nécessaire à nettoyer la zone sur laquelle est appliqué le pinceau peut grandement varier : cela peut être quasi-instantané (fig.105), ou prendre plusieurs minutes. Il est possible d'augmenter le potentiel pour accélérer la réaction, mais il faut faire attention à ne pas s'approcher de la limite à partir de laquelle commence le bullage d'hydrogène.

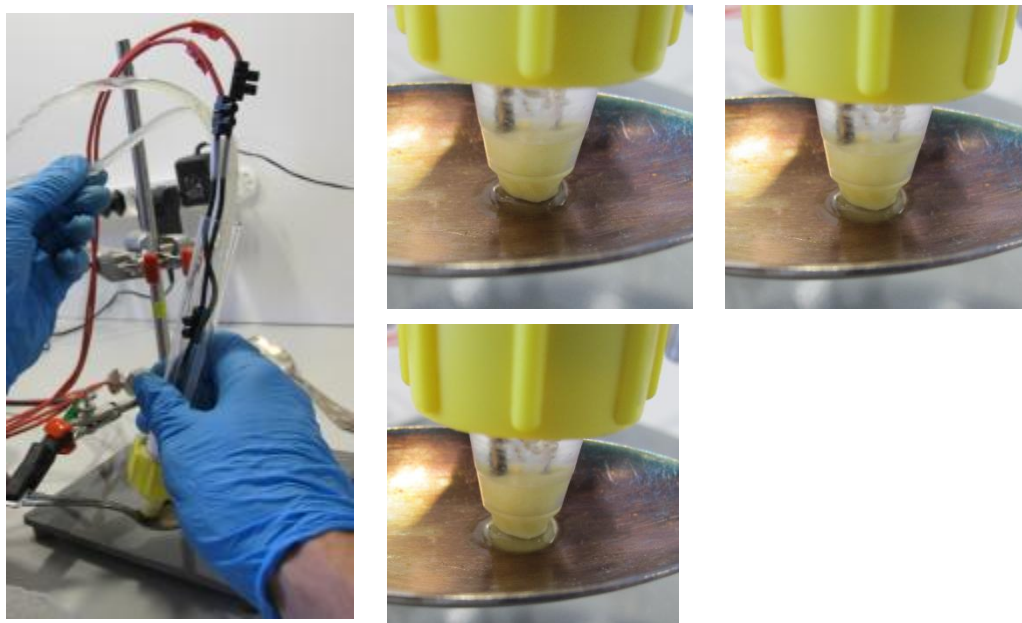


Figure 105 : à gauche : pour diminuer l'arrivée d'*électrolyte*, il est possible de presser sur le tuyau d'apport (main gauche). A droite, de haut en bas, réduction progressive mais rapide (moins de 5 secondes) de sulfures d'argent.

6. Nettoyage final. Un nettoyage au coton tige et à l'eau de ville⁸³ – suivi d'un séchage – permet de retirer les différentes salissures déposées lors du traitement. Du fait de la réduction des sulfures, la surface de l'*ET* apparaît probablement un peu matte. Un léger brunissage est nécessaire pour polir l'argent réduit.

7. Autres paramètres réglables. Le diamètre des *électrodes* influence la vitesse de réaction. Nous gagnons à utiliser des *électrodes* de diamètre plus gros pour accélérer la vitesse de traitement des objets en argent terni, ne serait-ce que pour amoindrir les coûts de restauration. Toutefois, si des diamètres d'*électrode* plus petits nécessitent plus de temps pour effectuer un traitement, ils permettent apparemment de mesurer des différences de potentiel plus stables et fiables que dans le cas d'*électrodes* plus amples, si l'on en croit Miomandre⁸⁴. Dans tous les cas, le diamètre des *électrodes* ne devrait pas être modifié en cours de traitement sans préalablement réévaluer par *voltammétrie* le potentiel de réduction nécessaire.

⁸³ Faire toujours attention à utiliser de la ouate humidifiée afin d'éviter que des éléments étrangers pouvant être pris dans les fibres de coton n'abrasent la surface de l'objet.

⁸⁴ Miomandre, 2011, p.89-90.

Annexes VI : autres documents

VI.a. Industrie et électrochimie

Le passage suivant a pour but de présenter quels domaines de l'industrie utilisent aussi les procédés électrochimiques. Sa présence ici est anecdotique, mais il se peut aussi qu'un jour, prendre contact avec les représentants de l'un ou l'autre secteur puisse permettre d'apporter des améliorations au concept de pinceau électrolytique tel qu'utilisé dans notre situation.

L'industrie fait un grand usage de l'*électrolyse*. La fabrication d'aluminium à partir de minerai de bauxite riche en alumine et à l'aide d'une *électrode* sacrificielle par le procédé Hall/Hérault (respectivement, USA/France, 1886) en est un exemple⁸⁵. Ce procédé fait partie des techniques d'électrogravimétrie qui sont destinées à générer un dépôt de métal, oxyde ou polymère et que l'on retrouve dans la galvanoplastie telle qu'utilisée pour le placage de certains métaux (zingage, nickelage) et matériaux semi-finis, mais aussi en bijouterie⁸⁶. Le raffinage de certains métaux tels que le cuivre pour obtenir des degrés de pureté plus hauts que par la pyrométallurgie est un autre exemple⁸⁷. Pour ce qui est de la production de matières premières, citons aussi le chlore, la soude, l'hypochlorite de soude (eau de Javel), le fluor, l'hydrogène ou l'acide perchlorique entre autres...⁸⁸

L'*électrolyse* est aussi à la base de certaines technologies couramment utilisées par tout-un-chacun, telles que les piles⁸⁹ (Daniell, saline, alcaline, au lithium ou bouton) et accumulateurs pour citer les plus élémentaires. Il s'agit de « *générateurs d'énergie qui délivrent de l'électricité* » par réaction d'oxydoréduction dont l'énergie chimique est transformée en énergie électrique⁹⁰. Hormis les piles périssables, on les retrouve dans les batteries de voiture, d'ordinateurs, de téléphones portables, de baladeurs, etc. La technologie de la pile à combustible par exemple remonte à Cavendish, qui la découvre en 1839 en faisant des recherches sur l'*électrolyse* de l'eau. Faute de performances, le procédé est abandonné avant d'être repris dès 1960 par General Electric, puis à nouveau abandonné avant d'être récupéré par Dupont de Nemours...⁹¹

L'*électrolyse* sert aussi à différentes méthodes analytiques, telles que la « *détermination extensive de la composition d'une solution* » et le suivi de la composition de celle-ci au cours d'une

⁸⁵ Miomandre, 2011, p.4.

⁸⁶ Ibidem, p.145, 298.

⁸⁷ Wendt et Kreysa, 2001, p.317.

⁸⁸ Ibidem, p.283, 298, 303, 306, 308.

⁸⁹ Pour lesquelles la *cathode* est reliée au pôle positif et l'anode au pôle négatif, contrairement à une *cellule électrolytique* telle qu'utilisée dans notre cas. Wendt et Kreysa, 2001, p.10.

⁹⁰ Miomandre, 2011, p.205 et sv.

⁹¹ Ibidem, p.220. Voir aussi Wendt et Kreysa, 2001, p.151 pour les différentes applications.

réaction, lorsqu'il s'agit de réaliser une solution dosée ou d'en séparer les réactifs. Dans un contexte similaire, elle permet le suivi des titrages en observant les variations de différence de potentiel en cours de réaction⁹². Les eaux lourdes aussi sont traitées grâce à des procédés électrochimiques, de même que les eaux chargées en sels et autres ions⁹³.

On notera enfin que la corrosion galvanique est une forme d'*électrolyse* et que si elle est souvent subie, on en tire tout de même parti dans le cas des *anodes* sacrificielles, telles que celles en zinc utilisées sur les coques d'acier des bateaux, en particulier ceux navigant en eaux salées⁹⁴.

VI.b. Liste de matériel et fournisseurs

Matériel/Produit	Modèle (utilisé ou équivalent)	Fournisseur	Prix générique*
- Appareillage -			
Agitateur	Variomag Monotherm Electronicrührer	Carl Roth GmbH www.carlroth.com	CHF 500 à 800.-- pour un modèle standard
Balance précision 1/10 ^e g.	Mettler Toledo PG2002	Mettler Toledo GmbH, 1030 Bussigny www.mt.com	Environ CHF 200.--
Balance précision 1/1000 ^e g.	Mettler Toledo EL303	Mettler Toledo GmbH, 1030 Bussigny www.mt.com	Environ CHF 300.--
Elévateur	Rotilabo®160x130mm, hauteur 60 à 260mm, T458.1	Carl Roth GmbH www.carlroth.ch	CHF 166.40
Générateur de tension	CL-Electronics DF1730SB3A Power Supply Station Typ 3244	CL-Electronics GmbH, 8107 Buchs	€110 à 280.-- selon le modèle et la marque ⁹⁵
pH-mètre	Hanna, Piccolo HI 1280	www.distrelec.ch	CHF 70 à 100.-- pour

⁹² Miomandre, 2011, p.125-126.

⁹³ Wendt et Kreysa, 2001, p.346.

⁹⁴ Miomandre, 2011, p.236.

⁹⁵ En fait, on trouve aussi des générateurs à plus de CHF 3'000.-- pour le même genre d'appareil. Le modèle utilisé dans le cadre de ce travail coûte 50-150 USD au fournisseur. Le prix de revente n'est pas indiqué sur leur site. Mais on peut trouver en France le même modèle pour environ € 115.--.

Pompe à membrane	KNF Lab SIMDOS 10 version S	KNF Neuberger AG, Balterswil, www.knf.ch	le pH seul. Environ CHF 800.-- selon les rabais.**
Pompe à membrane RC	KNF Lab SIMDOS 10 version RC	KNF Neuberger AG, Balterswil, www.knf.ch	Environ CHF 1'700.-- selon les rabais.**
Pompe péristaltique	Lambda Instruments Maxiflow Peristaltic Pump	Sysmatec, 3930 Eyholz, www.sysmatec.ch	CHF 2'200.--
Microscope optique	Carl Zeiss Axiolab A Reflected Light Microscope	Carl Zeiss AG, Feldbach, www.zeiss.ch	Environ CHF 2'000.-- sans accessoire
Microscope USB	Veho Discovery VMS- 004 Deluxe	www.amazon.fr	Environ CHF 60.--
Tour mécanique	Schaublin 102N-CF W25 sur établi	Greub Machines SA, 2304 La Chaux-de- Fonds www.greub.ch	Dans les CHF 30'000.-- Occasions à partir de CHF 3'000-4'000.-- pour des modèles de moins de 50 ans.
Trompe à eau		Carl Roth GmbH www.carlroth.com	CHF 62.--, CHF 84.60 avec adaptateur
- Produits -			
Acétate de sodium	6773.1, pureté > ou = 99% anhydre	Carl Roth GmbH www.carlroth.ch	CHF 29.80/250g
Acétone	CP40.1, Extra-pur	Carl Roth GmbH www.carlroth.ch	CHF 25.--/litre
Acide acétique 0.1M	4341.1, 10% pur	Carl Roth GmbH www.carlroth.ch	CHF 18.35/litre
Bicarbonate de sodium	Pureté > ou = 99%	Carl Roth GmbH www.carlroth.ch	CHF 13 à 18.--/500g selon version
Carbonate de sodium décahydraté	art. N°8566.1 pureté > ou = 99%	Carl Roth GmbH www.carlroth.ch	CHF 26.10/kg
Colle cyanoacrilate	3M Cyanolit ® 3g	Pharmacies Sunstore	CHF 10.10/3g
Eau déminéralisée		Pharmacie de la Gare, 2002 Neuchâtel	13.-- les 5 litres**
Huile spécifique Neoval ® Rubin G8	Métaux & Plastiques, Neoval	Brütsch-Rüegger, www.brw.ch	CHF 18.60/500mL

Nitrate de sodium	8601.2, pureté > ou = 99%	Carl Roth GmbH www.carlroth.ch	CHF 21.30/kg
Plastiline 40	J. Herbin 77500 Chelles (France)	Planetarchoe SàRL F-42600 Lezigneux www.planetarchoe.com	€14.73/kg
Silicone avec catalyseur	Rhodorsil RTV 3325 Bluestar silicones Catalyseur RTV-2 6h	CTS Suisse SA 6807 Taverne www.ctseurope.com	Environ CHF 40.--/litre
- Matériel -			
Béchers PP	Vitlab, 2870.1 à 2879.1	Carl Roth GmbH www.carlroth.ch	CHF 2.10 à 6.-- selon contenance
Béchers verre borosilicaté	X685.1 à X695.1 et X700.1 à X708.1	Carl Roth GmbH www.carlroth.ch	CHF 36.75 à 73.80 selon contenance
Cordons de mesure avec fiches de laboratoire		www.distrelec.ch	Compter dans les CHF 12.--/pièce
Mèches en acier		www.distrelec.ch	CHF 1.70 à 4.-- la mèche selon diamètre
Papier abrasif, grains fins (différents grains)		Bijoutil AG 1227 Genève www.bijoutil.ch	Moins de CHF 1.-- la feuille
Petit outillage	Outils de dentiste, scalpel, ciseaux, cutters, papier aluminium, etc.	Divers (Stouls Conservation, Bijoutil AG, Migros, etc.)	Variable
Perceuse à main		Commerces de fer et magasins de modélisme	Compter de CHF 10.-- à 30.-- selon la marque
Pinces pour statif	Rotilabo® C863.1 à 867.1	Carl Roth GmbH www.carlroth.ch	CHF 120 à 170.--/unité selon modèle
Pinceau à réserve d'eau	Aquash Brush ® Medium Pentel	Jallut, Neuchâtel	CHF10.45** Mais peut-être acheté pour environ CHF 5 à 7.-- selon le fournisseur.
Tige pour statif	Rotilabo® 2378.1 à 2382.1	Carl Roth GmbH www.carlroth.ch	CHF 17 à 60.-- selon longueur
- Matériaux -			
Bouchons à vis		Angst+Pfister, 8424	Moins de CHF

Coton ouate		Embrach	0.15/pièce
		Migros, Coop, etc.	Moins de CHF 3.--les 200g.
Eponge cellulosique	Spontex Universal	Schneitter, Neuchâtel	CHF 4.60**
Eponge 100% latex	Wallmaster	Deffner&Johann (DE)	€ 6.40**
Eponge microporeuse	Eponge magique ® de mélamine formaldéhyde (Basotect ®), ou Miraclean ® de Vileda.	Rotelli SA, Carouge	CHF 1 à 3.-- selon la marque.**
Eponge naturelle levantine		Bodmer Ton AG, Einsiedeln	CHF 1.35 le gramme**
Tige PMMA 25mm Ø	APSOplast PMMA-GS transparent	Angst+Pfister, 8424 Embrach	89.30/m. (2011)**
Toile de coton écru (traitée)		Alja Nouveau AG, Fribourg	Moins de CHF 10.-- par mètre linéaire
Tube PMMA 20/16mm Ø	APSOplast PMMA-XT transparent	Angst+Pfister, 8424 Embrach	CHF 8.20/m
Tuyaux silicone, caoutchouc et PE	Divers diamètres	Angst+Pfister, 8424 Embrach	Selon

Tableau 5 : liste de fournisseurs.

VI.c. Précautions d'utilisation et toxicité

Ci-dessous de brèves précautions à prendre avec chacun des produits cités. Les fiches de données de sécurité de ces produits peuvent être trouvées aux adresses indiquées. Pour les adresses abrégées, utiliser un moteur de recherche avec conjointement le nom du produit et du site afin de trouver le fichier adéquat. Les valeurs moyennes d'exposition (ci-dessous VME) sont indiquées lorsqu'elles sont disponibles dans la brochure de la SUVA⁹⁶.

Acétate de sodium :

Non toxique mais irritant. Eviter le contact avec les muqueuses. Utiliser des gants et travailler sous hotte d'aspiration. Poussières combustibles. Réactif avec les acides et comburants forts.

⁹⁶ SUVA, 2012 [en ligne].

Source : Macco organics Inc. Canada [en ligne].

[http://www.macco.ca/data/pdf/fr/msds/Acetate%20de%20Sodium%20\(00\).pdf](http://www.macco.ca/data/pdf/fr/msds/Acetate%20de%20Sodium%20(00).pdf), consulté le 25.07.2012.

Acétone :

Eviter le contact avec la peau et les muqueuses. Utiliser des gants et travailler sous hotte d'aspiration. Eviter l'inhalation des vapeurs. Irritant. Très volatile. Très inflammable. Très réactif avec les oxydants puissants. VME = 1200 g/m³, 500 ppm.

Source : Institut National de la Recherche Scientifique, fiche n°3, acétone [en ligne].

<http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%203>, consulté le 25.07.2012.

Acide acétique :

A plus de 90% (concentration) : liquide et vapeurs inflammables ainsi que brûlures de la peau et lésions oculaires graves. A 10%, est considéré comme modérément irritant : ne pas respirer, éviter le contact avec la peau et les muqueuses. Utiliser des gants et travailler sous hotte d'aspiration. VLE = 25mg/m³, 10 ppm.

Source : Institut National de la Recherche Scientifique, fiche n°24, acide acétique [en ligne].

<http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%2024>, consulté le 25.07.2012.

Bicarbonate de sodium :

N'est pas toxique, ni inflammable. Très réactif avec les acides (forme du CO₂). Ne pas chauffer au-delà de 60°C.

Source : CMPC, produits de maintenance industrielle, bicarbonate de soude [en ligne].

http://www.cmpc-sa.com/pdfs/491_2.pdf, consulté le 25.07.2012.

Bleu de bromophénol :

N'est pas toxique. Inflammable, peut générer des vapeurs toxiques lors de la combustion. Utiliser des gants et travailler sous hotte (la poudre est très colorante en présence d'humidité et part difficilement).

Source : Maison des enseignants de Provence, bleu de bromophénol [en ligne]. <http://www.la-mep.com>, consulté le 25.07.2012.

Carbonate d'ammonium :

Toxique, nocivité aigüe en cas d'ingestion. Produit des fumées dangereuses en cas d'incendie. Eviter le contact avec des acides ou bases forts, des températures extrêmes ou une exposition directe à la lumière du soleil. Utiliser des gants et travailler sous hotte.

Source : Labbox, the lowcost labware supplier, carbonate d'ammonium [en ligne].

<http://www.labbox.com>, consulté le 25.07.2012.

Carbonate de sodium décahydraté :

Très irritant pour les yeux, ne pas respirer les poussières. Utiliser des gants et travailler sous hotte.

Source : Merck Millipore, carbonate de sodium décahydraté [en ligne].

<http://www.merckmillipore.com/>, consulté le 25.07.2012.

Durcisseur Rhodorsil RTV-2 6h :

Nocif si ingéré, liquide combustible. Eviter le contact avec les muqueuses. Utiliser des gants et travailler sous hotte. Eviter le contact avec l'air humide. Incompatible avec les oxydants puissants.

S'hydrolyse et transforme en éthanol au contact de l'eau. Utiliser des gants et travailler sous hotte.

VME (France) = 0.1 mg/m³. Dégage de l'éthanol lors de la mise en œuvre. VME (SUVA) = 960 mg/m³, 500 ppm.

Source : Sillitech, catalyseur Rhodorsil RTV-2 [en ligne].

http://www.silitech.ch/upload/fiche_securite_f/134.pdf, consulté le 25.07.2012.

Nitrate de sodium :

Favorise l'inflammation des matières combustibles. Peut former des vapeurs toxiques en cas d'incendie. Ne pas en inhaler les poussières. Irritant pour les muqueuses. Utiliser des gants et travailler sous hotte.

Source : Laurylab, distribution de produits chimiques et réactifs. Nitrate de sodium [en ligne].

http://www.laurylab.com/ressources/10593/71/sodium_nitrate.pdf, consulté le 25.07.2012.

Silicone Rhodorsil RTV-3325 :

Irritant pour la peau et les muqueuses, nocif. Combustible. Incompatible avec les oxydants puissants. Utiliser des gants. Poussière de quartz.

Source : Silitech, Silicone Rhodorsil RTV-3325 [en ligne].

http://www.silitech.ch/upload/fiche_securite_f/33.pdf, consulté le 25.07.2012.

Sulfure de baryum :

Extrêmement nocif en cas d'ingestion et d'inhalation. Très nocif en cas de contact cutané ou avec les muqueuses (irritant). Inflammable. Ne jamais ajouter d'eau à ce produit. Très toxique pour l'environnement. Utiliser des gants, une tenue de laboratoire, des lunettes et travailler sous hotte ainsi qu'avec un masque à poussière adapté.

Source : Sciencelab.com Inc., baryum sulfide [en ligne].

<http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9923005>, consulté le 25.07.2012.

Sulfure d'hydrogène :

Extrêmement inflammable. Mortel par inhalation. Très toxique pour l'environnement. Réagit violemment au contact de produits très oxydants. Son odeur n'est pas un indice sur la longue car ce gaz provoque rapidement une anesthésie olfactive. Travailler sous hotte d'aspiration. VME = 7.1 mg/m³, 5 ppm.

Source : Institut National de la Recherche Scientifique, fiche n°32, sulfure d'hydrogène [en ligne]. <http://www.inrs.fr/accueil/produits/bdd/doc/fichetox.html?refINRS=FT%2032>, consulté le 25.07.2012.

Sulfate de potassium :

Nocif en cas d'inhalation et d'ingestion. Irritant pour la peau et les muqueuses. Ne pas respirer les poussières. Utiliser des gants et travailler sous hotte d'aspiration. **Source :** Sciencelab.com Inc., potassium sulfate [en ligne]. <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927236>, consulté le 25.07.2012.

Sulfure de sodium :

Dégage des vapeurs toxiques au contact d'acides et cause des brûlures. Irritant pour la peau et les muqueuses. Très toxique pour l'environnement. Ne pas inhaler les poussières. Utiliser des gants, des lunettes de protection et travailler sous hotte d'aspiration.

Source : Laurylab, distribution de produits chimiques et réactifs. Sulfure de sodium [en ligne]. http://www.laurylab.com/ressources/10593/68/sodium_sulfure_x-hydrate.pdf, consulté le 25.07.2012.

Trisulfure d'antimoine :

Très toxique en cas d'ingestion ou d'inhalation. Nocif (irritant) en cas de contact avec la peau ou les muqueuses. Utiliser des gants et travailler sous hotte d'aspiration.

Source : Sciencelab.com Inc., antimony trisulfide [en ligne]. <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9922957>, consulté le 25.07.2012.